

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E BIOQUÍMICA



Remoção Química de Revestimentos Orgânicos em Aeronaves Militares - Estudo da Eficiência dos Decapantes Químicos à Base de Álcool Benzílico

Mestrado em Química Tecnológica

Vanessa Íris Candeias Baião

Dissertação orientada por:
Doutor Jorge Correia
Mestre Cláudia Magalhães

2016

“Learning never exhausts the mind”

Leonardo da Vinci

Agradecimentos

Este espaço é dedicado àqueles que, de alguma forma, contribuíram para que esta dissertação de mestrado fosse concretizada, dado que não será possível nomear todos, há alguns a quem não posso deixar de manifestar o meu profundo apreço e agradecimento sincero, por me acompanharem no meu crescimento a nível profissional desde o início, e sempre com confiança, incentivo e total apoio.

À Eng^a. Cláudia Magalhães, agradeço pela inestimável orientação, rigor, disponibilidade, confiança e grande apoio, e também pela inesquecível oportunidade de experiência de estágio na empresa OGMA, o que representou uma oportunidade ímpar de crescimento académico- científico e também pessoal. A todos, obrigada pela oportunidade de aprender e contribuir.

Ao Professor Jorge Correia, um agradecimento especial pela orientação, o total apoio ao longo deste trabalho, a partilha do saber e as valiosas contribuições em opiniões e críticas para o trabalho, tempo precioso dispendido e claro o acolhimento no Grupo de Eletroquímica Interfacial.

Aos meus colegas da OGMA, Luís Casquilho, João Santos, Fábio Carneiro, Hugo Gato, Carlos Dias, João Cardoso, Zé Carlos, Manuel Clemente, agradeço a disponibilidade, apoio e a boa atmosfera de trabalho.

Um especial agradecimento aos meus amigos e colegas de faculdade, Vera Esteves, Vera Colaço, Tiago Carvalho, Teresa Monteiro, Carolina Lourenço, Rita Cordeiro, Ana Martins, Maria Gonçalves, Mário Gomes, Pedro Cordeiro e Cecília Rocha muito obrigada pela vossa amizade, companheirismo, ajuda e incentivo a nível profissional e compreensão ao longo do meu percurso académico.

À minha família, pelo carinho, apoio, pelo incentivo recebido ao longo destes anos, por fazerem parte da minha vida e por acreditarem sempre em mim e em particular à minha irmã Diana pelo incentivo incondicional e perfeita paciência.

O meu profundo e sentido agradecimento, um grande obrigada, a todos, família e amigos, por me darem força e confiança para concluir esta etapa da minha vida.

Abreviaturas e Símbolos

A1 – Tinta de acabamento

A2 – Tinta de acabamento

AFNOR – *Association Française de Normalisation*

ASTM - *American Society for Testing and Materials*

CCC – *Chromate Conversion Coating*

CE – Comissão Europeia

CMR - *Carcinogenic and/or Mutagenic and/or Reprotoxic properties*

CO – Monóxido de carbono

COHb – Carboxihemoglobina

D0 – produto decapante convencional à base de diclorometano

D1, D2, D3, D4 e D5 – produto (s) decapante (s) alternativo (s) à base de álcool benzílico

DBE – Ésteres dibásicos (*Di-basic-ester*)

DoD – Department of Defense

DSA – *Drop Shape Analysis*

EPI – Equipamento de Proteção Individual

FAP – Força Aérea Portuguesa

FSB – *Federal Standard 595B Colors*

HAPs – *Hazardous Air Pollutants*

MIL - *Military Specification*

MPW – *Medium Pressure Water*

NMP – Metilpirrolidona ou N-metil-2-pirrolidona

P1 – Primário

P2 – Primário

PMB – *Plastic Media Blast*

PP – Pré-Primário (*Washprimer*)

REACH – *Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals*

SARA – *Selective Adhesion Release Agents*

SEM – Microscopia Eletrônica de Varrimento (*Scanning Electronic Microscopy*)

SVHC – *Substance of Very High Concern*

t – Tempo

TC – Tratamento de Cromatização

θ - Ângulo de contato

ρ – Densidade (g/cm^3)

γ^{lv} – Interface líquido-vapor do sistema

γ^{sl} – Interface sólido-líquido do sistema

γ^{sv} – Interface sólido-vapor do sistema

Resumo

A remoção e aplicação de revestimentos orgânicos em aeronaves militares é uma prática regular na indústria aeronáutica durante os seus períodos de manutenção. Estes revestimentos têm como principal função proteger a superfície metálica contra o aparecimento precoce de corrosão e conferir características especiais aos diversos componentes que constituem uma aeronave militar, tais como, anti-radar, resistência a altas temperaturas, personalização, etc. Na indústria aeronáutica, a remoção integral dos sistemas de pintura é feita por decapagem química, utilizando produtos decapantes devidamente qualificados e autorizados para aeronaves militares.

Neste estudo investigou-se a eficiência de cinco produtos decapantes, à base de álcool benzílico, com o intuito de identificar alternativo(s) viável(eis) ao produto convencional à base de diclorometano, para a remoção de revestimentos orgânicos (esquemas de pintura) de base epóxi e poliuretano, aplicáveis em aeronaves militares.

Os produtos decapantes em análise e o produto convencional foram testados em esquemas de pintura preparados em provetes de liga de alumínio (2024-T3), e em duas condições experimentais distintas.

Realizaram-se testes em condições ambientais e em condições de temperatura e humidade controlada, nomeadamente, na OGMA – Indústria Aeronáutica de Portugal, S.A. e no Laboratório de Eletroquímica Interfacial da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, respetivamente. Para os ensaios em ambiente controlado, construiu-se uma câmara de ensaios ligada a um banho termostático/ criostático e um sistema de humificação/desumidificação para regular a temperatura e humidade relativa no interior da câmara.

Os esquemas de pintura preparados foram caracterizados por Goniometria de Ângulo de Contacto, Microscopia Ótica e por Microscopia Eletrónica de Varrimento (*SEM*). A análise da molhabilidade comprovou a proteção conferida pelos revestimentos orgânicos quando aplicados no substrato de alumínio (2024-T3), pois alteram as características do metal, tornando-o mais hidrofóbico. Através das imagens de Microscopia Ótica e *SEM* verificou-se que os esquemas de pintura preparados apresentam morfologias, espessuras e composição química distintas.

Nos ensaios de eficiência de remoção de sistemas de pintura em condições distintas verificou-se que o produto convencional à base de diclorometano (D0), continua a ser o mais rápido e eficiente no processo de remoção quando comparado com os produtos testados à base de álcool benzílico (D1, D2, D3, D4 e D5). No entanto, entre os cinco produtos testados, apenas três deles (D1, D2 e D4) relevaram ser eficientes na remoção de sistemas de pintura de base epóxi e poliuretano.

Avaliou-se ainda dois parâmetros de qualificação (de acordo com a especificação militar TT-R-2918) de produtos decapantes, o pH e o teste de corrosão, que revelaram que o produto D2 (produto recente no mercado e sem qualificação) não cumpre estes dois critérios, pois apresenta um pH fora do intervalo permitido e ainda corrói materiais de aço (1020) cadmiados, após 24 horas, causando *pitting*.

Por último, fez-se ainda uma análise processual e financeira, assim como uma estimativa de custos operacionais para a decapagem química das aeronaves militares C-130 e P-3, nas quais se comprovou que o produto D2 é inviável como alternativa, pois não cumpre os requisitos da especificação militar (TT-R-2918) e apresenta um custo mais elevado na decapagem química destas aeronaves.

Contudo, na questão de preços e tempos de entrega verificou-se que os produtos D1 e D4 apresentam vantagens em relação ao produto convencional. A previsão de custos operacionais apontaram o produto D4 como uma alternativa mais económica face ao produto convencional.

Palavras-chave: Aeronaves Militares, Álcool Benzílico, Decapante; Decapagem Química, Diclorometano.

Abstract

In the aerospace industry, it is a common practice to remove and apply organic coatings in military aircraft during their maintenance periods. These organic coatings has a main function to protect the surface against the early appearance of corrosion and grant special features to the several components that compose an aircraft, such as, anti-radar, high temperatures resistant, customization, etc. The removal of paint systems, in the aircraft industry, is performed by a chemical removal process (or chemical paint stripping), which uses qualified and authorized paint strippers for military aircraft.

This work investigated the stripping efficiency of five benzyl alcohol based paint strippers with the purpose to identify sustainable alternative(s) for dichloromethane based paint stripper (conventional product), for the removal of epoxy and/or polyurethane organic coatings applicable to military aircraft.

The benzyl alcohol based paint strippers and the dichloromethane based paint stripper were tested in 2024-T3 aluminum alloys substrates prepared with military paint systems, and in distinct conditions. Those paint removal tests were taken on environmental conditions, and on controlled conditions of temperature and humidity, carried out in the aerospace company OGMA – Indústria Aeronáutica de Portugal, S.A. and in the Interfacial Electrochemical Laboratory of Faculty of Sciences, University of Lisbon, respectively. For the paint removal tests in controlled conditions a “chamber tests” was built connected to a thermostatic/ cryostatic bath and a humidification/dehumidification system to set the temperature and the relative humidity inside the chamber.

The prepared paint systems were characterized by Contact Angle Goniometry, Optic Microscopy and Scanning Electronic Microscopy (SEM). The wettability analysis proved the protection given by the organic coatings when applied to the aluminum alloy substrate (2024-T3), because the properties of the metal were changed to a hydrophobic state. By the images of Optic Microscopy and SEM was found that the paint systems have different morphologies, thicknesses and chemical compositions.

The paint systems removal tests on distinct conditions revealed that the dichloromethane based paint stripper still exhibit a greater performance when compared with the tested benzyl alcohol based paint strippers (D1, D2, D3, D4 e D5). However,

within these products, only three paint removers (D1, D2 and D4) showed to be efficient in the removal of epoxy and/or polyurethane paint systems.

During this work were evaluated two qualification standards (in accordance with the military specification TT-R-2918) for paint strippers, the pH and a corrosion test, which revealed the D2 product (a recent paint stripper without qualification) doesn't meet these two standards, because it has a pH out of the allowable range and even corrodes cadmium plated steel alloy (1020) after 24 hours, producing pitting.

At last, it was made a procedural and financial analysis, and also estimated operating costs for the chemical removal process of military aircrafts C-130 e P-3, in which was proved that the D2 product is impracticable as an alternative, because it doesn't meet with the standards of military specification (TT-R-2918) and anticipates greater expenses in the aircraft paint stripping.

However, in the matter of prices and delivery times, it was found that the two products (D1 and D4) have advantages over the conventional product. The estimated operations costs pointed out D4 product as a more economical alternative compared to the conventional product.

Keywords: Benzyl Alcohol, Dichloromethane, Military Aircraft, Paint Removers, Paint Strippers.

Índice

RESUMO	VI
ABSTRACT	VIII
ÍNDICE DE FIGURAS	XII
ÍNDICE DE TABELAS	XVI
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. A IMPORTÂNCIA DOS REVESTIMENTOS ORGÂNICOS NAS AERONAVES MILITARES	1
1.2. NECESSIDADE DA REMOÇÃO DOS REVESTIMENTOS ORGÂNICOS	3
1.3. MÉTODOS DE REMOÇÃO DE SISTEMAS DE PINTURA DAS AERONAVES MILITARES	3
1.4. PROCESSO DE REMOÇÃO QUÍMICA DE REVESTIMENTOS ORGÂNICOS	5
1.5. DECAPANTES QUÍMICOS	6
1.5.1. <i>Mecanismo de remoção de tinta por solventes orgânicos</i>	7
1.5.2. <i>Impacto Ambiental e Segurança dos Decapantes</i>	8
1.5.3. <i>Alternativas aos Decapantes à base de Diclorometano</i>	9
2. PARTE EXPERIMENTAL	11
2.1. AMOSTRAS DE PRODUTOS QUÍMICOS DECAPANTES	11
2.2. PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS DE ALUMÍNIO PARA A PINTURA	11
2.3. APLICAÇÃO DOS REVESTIMENTOS ORGÂNICOS	13
2.4. CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS ORGÂNICOS	15
2.4.1. <i>Análise da molhabilidade dos revestimentos orgânicos</i>	15
2.4.2. <i>Análise morfológica e microestrutural dos revestimentos orgânicos por microscopia ótica e eletrônica</i>	16
2.4.3. <i>Análise da espessura dos esquemas de pintura</i>	17
2.5. CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DECAPANTES ALTERNATIVOS	17
2.5.1. <i>Análise da molhabilidade dos produtos decapantes alternativos</i>	17
2.5.2. <i>Eficiência de remoção química dos revestimentos orgânicos</i>	18
2.5.2.1. Remoção química de revestimentos orgânicos em condições controladas	18
2.5.2.2. Remoção química de revestimentos orgânicos em condições ambientais	20
2.5.3. <i>Qualificação de produtos decapantes - Teste de corrosão por imersão total</i>	21
2.5.4. <i>Qualificação de produtos decapantes – Análise do pH</i>	24
3. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS	25
3.1. CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS ORGÂNICOS	26
3.1.1. <i>Análise da molhabilidade dos revestimentos orgânicos</i>	26
3.1.2. <i>Análise morfológica e microestrutural dos revestimentos orgânicos por microscopia ótica e por SEM</i>	27
3.2. CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DECAPANTES	32
3.2.1. <i>Análise da molhabilidade dos produtos decapantes alternativos</i>	32

3.2.2.	<i>Eficiência de remoção química dos revestimentos orgânicos</i>	34
3.2.2.1.	Remoção química dos revestimentos orgânicos em condições controladas	34
3.2.2.2.	Remoção química dos revestimentos orgânicos em condições ambientais	38
3.2.3.	<i>Qualificação de produtos decapantes - Teste de corrosão por imersão total</i>	40
3.2.4.	<i>Qualificação de produtos decapantes – Análise do pH</i>	44
3.3.	AVALIAÇÃO PROCESSUAL E FINANCEIRA	45
3.4.	ESTIMATIVA DE CUSTOS OPERACIONAIS PARA A DECAPAGEM QUÍMICA DAS AERONAVES MILITARES C-130 E P-3	45
4.	CONCLUSÕES	49
5.	SEGURANÇA E AMBIENTE	54
6.	CUSTOS DO PROJECTO	55
7.	BIBLIOGRAFIA	56
8.	ANEXOS	60
A.	ESPESSURA TOTAL DOS ESQUEMAS DE PINTURA PREPARADOS	60
a.	<i>Provetes de alumínio 10 x 10 cm²</i>	60
b.	<i>Provetes de alumínio 62 x 44 cm²</i>	65
C.	IMAGENS E VALORES DE ÂNGULOS DE CONTACTO DA ANÁLISE DE MOLHABILIDADE DOS REVESTIMENTOS ORGÂNICOS	67
D.	IMAGENS E ÂNGULOS DE CONTACTO DA ANÁLISE DE MOLHABILIDADE DOS PRODUTOS DECAPANTES ALTERNATIVOS	68
E.	TABELAS DE TEMPOS DE REMOÇÃO PARA CADA SISTEMA DE PINTURA	72
a.	<i>Condições controladas</i>	72
b.	<i>Condições ambientais</i>	73
F.	FOLHAS DO TERMOHIGRÓGRAFO	74
G.	TABELAS E IMAGENS DA ANÁLISE DA MOLHABILIDADE DOS PROVETES DO TESTE DE CORROSÃO DE IMERSÃO	75
H.	TABELAS DE AVALIAÇÃO PROCESSUAL E FINANCEIRA	76
I.	PREÇOS DOS REAGENTES, MATERIAIS E EQUIPAMENTOS UTILIZADOS	78

Índice de Figuras

Figura 1 - Aeronaves militares da marca Lockheed Martin modelo C-130 Hercules (à esquerda) e P-3 Orion (à direita) da Força Aérea Portuguesa (FAP) ^{5,6}	2
Figura 2 -Esquema de pintura aplicado no alumínio de aviões militares (imagem adaptada) ⁹	2
Figura 3 – Banho de decapagem químico (à esquerda) e aplicação direta do decapante na aeronave (à direita) ^{20,21}	4
Figura 4 - Fases do processo químico de remoção de revestimentos orgânicos ^{7,18}	5
Figura 5 – Imagens tiradas durante o processo de aplicação do produto removedor de corrosão (à esquerda) e do tratamento de superfície de cromatação (à direita) no metal alumínio de uma aeronave militar.	6
Figura 6 – Passos que ocorrem durante o processo de remoção química do sistema de pintura ³⁴	7
Figura 7 - Estrutura química do diclorometano	8
Figura 8 - Estrutura química do NMP	9
Figura 9 - Estrutura química do álcool benzílico	9
Figura 10- Fotografia do provete de alumínio após o tratamento de cromatização	12
Figura 11 – Ordem de aplicação dos revestimentos ao metal alumínio 2024-T3 para preparar um esquema de pintura	13
Figura 12 – Imagens dos provetes de alumínio preparados com quatro esquemas de pintura. (A - “Primário 1”, B – “Primário 2”, C – “Pintura 1” e D – “Pintura 2”)	14
Figura 13 – Imagens dos provetes de alumínio pintados o esquemas de “Pintura 1”(à esquerda) e “Pintura 2” (à direita)	14
Figura 14 – Goniómetro de ângulo de contacto utilizado para analisar a molhabilidade das superfícies	16
Figura 15 – Substratos de alumínio 1x1 cm ² com os esquemas de “Pintura 1” (à esquerda) e “Pintura 2” (à direita)	16
Figura 16 – Equipamentos utilizados para a caracterização dos esquemas de pintura preparados (Microscópio Ótico, SEM e o pulverizador catódico)	17
Figura 17 – Medidor de espessuras	17
Figura 18 – Placas de PVC com os revestimentos orgânicos P1, A1, P2 e A2 (da esquerda para a direita), respetivamente.	18

Figura 19 – Imagens da câmara de vidro construída para ensaios em condições controladas	18
Figura 20 – Imagem da montagem com a câmara de vidro, o banho termostático/criostático e o sistema de humedificação/secagem na hote do laboratório.	19
Figura 21 - Imagens do provete com as amostras aplicadas no interior da câmara de ensaios (à esquerda) e do suporte metálico (à direita).	20
Figura 22 – Imagens dos provetes de alumínio com os esquemas de “Pintura 1” (à esquerda) e “Pintura 2” (à direita) isolados	20
Figura 23 – Termohigrógrafo	21
Figura 24 – Esquema de montagem para o teste de corrosão de imersão total	22
Figura 25 – Imagens dos substratos de aço cadmiados (à esquerda) e da montagem do teste de corrosão (à direita)	22
Figura 26 – Imagens do provete de aço cadmiado montado num suporte de epóxi (fotografia à direita – após lixar, polir e ataque químico)	23
Figura 27 – Testes de papel indicador de pH	24
Figura 28 – Interfaces no ângulo de contacto	26
Figura 29 – Gráfico de barras com os ângulos de contacto do substrato alumínio (à esquerda) e dos revestimentos dos esquemas de “Pintura 1” e Pintura 2” (à direita)	27
Figura 30 – Imagens da Microscopia Ótica do Al 2024-T3 sem tratamento (A) e com tratamentos de superfície: B – tratamento de cromatação (TC), C – pré-primário (PP).	28
Figura 31 – Imagens da Microscopia Ótica dos revestimentos orgânicos: A- primário (P1), B – primário (P2), C – acabamento (A1) e D- acabamento (A2).	28
Figura 32 – Imagens da Microscopia Ótica da seção transversal das amostras com os esquemas de “Pintura 1” (em cima) e “Pintura 2” (em baixo) com ampliações diferentes.	29
Figura 33 – Imagens SEM da seção transversal da amostra com o esquema de “Pintura 1”, mesma área com ampliações diferentes.	30
Figura 34 – Imagens SEM da camada do primário (à esquerda) e da camada do acabamento (à direita) do esquema de “Pintura 1”, com a mesma ampliação.	30
Figura 35 – Imagens SEM da seção transversal da amostra com o esquema de “Pintura 2”, mesma área com ampliações diferentes.	31
Figura 36 – Imagens SEM da parte inferior (à esquerda) e superior (à direita) do esquema de “Pintura 2”, com a mesma ampliação.	31

Figura 37 – Imagens SEM-ER dos esquemas da “Pintura 1” (à esquerda) e “Pintura 2” (à direita), com a mesma ampliação. 32

Figura 38 - Representação gráfica da variação do ângulo de contacto de cada decapante alternativo entre $t = 0$ min e $t = 15$ min para cada revestimento orgânicos. (

—●— D1 —●— D2 —●— D3 —●— D4 —●— D5) 33

Figura 39 – Tempos de remoção dos revestimentos orgânicos do esquema de “Pintura Primário 1” a temperaturas diferentes e a humidade relativa controlada ($\approx 50\%$) 35

Figura 40- Tempos de remoção dos revestimentos orgânicos do esquema de “Pintura Primário 2” a temperaturas diferentes e a humidade relativa controlada $\approx 50\%$ [a) – Em três ensaios apenas um foi efetivo] 36

Figura 41 - Tempos de remoção dos revestimentos orgânicos do esquema de “Pintura 1” a temperaturas diferentes e a humidade relativa controlada ($\approx 50\%$) 37

Figura 42- Tempos de remoção dos revestimentos orgânicos do esquema de “Pintura 2” a temperaturas diferentes e a humidade relativa controlada $\approx 50\%$ [a)- Em três ensaios apenas um foi efetivo, b) – Em três ensaios apenas dois foram efetivos] 37

Figura 43 – Representação gráfica dos tempos de remoção dos esquemas de “Pintura 1” (ensaio 1.1 e 1.2) e de “Repintura 1” (ensaio 1.3) em condições ambientais (---- 7 horas, $\uparrow > 7$ horas) 39

Figura 44- Representação gráfica dos tempos de remoção dos esquemas de “Pintura 2” (ensaio 2.1 e 2.2) e de “Repintura 2” (ensaios 2.3) em condições ambientais (---- 7 horas, $\uparrow > 7$ horas) 40

Figura 45 – Imagens dos provetes de aço cadmiados (da esquerda para a direita: 1, 2, 3, 4) antes (A), após 24 horas (B) e após 168 horas (C) imersos no produto decapante D2. 41

Figura 46 – Imagens do provete após 24 horas imerso (à esquerda) e do provete de controlo (à direita) 41

Figura 47 - Imagem da Microscopia Ótica do provete de aço cadmiado de controlo (4). 43

Figura 48 - Imagens da Microscopia Ótica da corrosão por picada na superfície do provete 3 de aço cadmiado após 168 horas de imersão no produto decapante D2, a duas ampliações. 43

Figura 49 – Imagens da Microscopia Ótica da picada com produtos de corrosão na superfície do provete 3 de aço cadmiado após 168 horas de imersão no produto decapante D2, a duas ampliações.	44
Figura 50 – Folha do Termohigrógrafo com o registo da Temperatura exterior (à esquerda) e Humidade Relativa (à direita) dos ensaios 1.1 e 2.1	74
Figura 51 - Folha do Termohigrógrafo com o registo da Temperatura exterior (à esquerda) e Humidade Relativa (à direita) dos ensaios 1.2 e 2.2	74
Figura 52- Folha do Termohigrógrafo com o registo da Temperatura exterior (à esquerda) e Humidade Relativa (à direita) dos ensaios 1.3 e 2.3	74

Índice de Tabelas

Tabela 1 – Amostras de produtos decapante	11
Tabela 2- Revestimentos usados para preparar os esquemas de pintura	11
Tabela 3 – Esquemas de pintura preparados nos provetes de alumínio 10 x 10 cm ²	13
Tabela 4 – Esquemas de pintura preparados em provetes de alumínio 62 x 44 cm ²	14
Tabela 5 - Sistema de repintura	15
Tabela 6 – Esquemas de Repintura preparados em provetes de alumínio 62 x 44 cm ²	15
Tabela 7 – Amostras de produtos decapantes alternativos facultadas pelos fabricantes	25
Tabela 8 – Esquemas de pintura preparados nos provetes de alumínio 62 x 44 cm ²	38
Tabela 9- Valores de massa (g) e de variação de massa (mg) durante o teste de corrosão por imersão	42
Tabela 10- Valores de ângulo de contacto obtidos de diferentes pontos dos provetes 1, 2, 3 e 4 após 168 horas de imersão no produto decapante D2	42
Tabela 11 – Valores de pH determinados	44
Tabela 12 – Quantidades média gastas para uma aplicação do produto decapante nos provetes 62 x 44 cm ²	46
Tabela 13 – Quantidades necessárias estimadas para a decapagem química das aeronaves militares C-130 e P-3	46
Tabela 14 - Quantidades necessárias corrigidas para a decapagem química das aeronaves militares C-130 e P-3	47
Tabela 15 – Custos operacionais e número de embalagens para a decapagem química das aeronaves militares C-130 e P-3	47
Tabela 16 – Valores de espessura do revestimento pré-primário dos esquemas de “Primário 2” e “Pintura 2”	60
Tabela 17 – Valores de espessura total do esquema de “Primário 1”	61
Tabela 18 - Valores de espessura total do esquema de “Primário 2”	62
Tabela 19 - Valores de espessura total do esquema de “Pintura 1”	63
Tabela 20 - Valores de espessura total do esquema de “Pintura 2”	64
Tabela 21 – Valores de espessura total dos esquemas de “Pintura 1” e “Pintura 2” do ensaio 1.1	65
Tabela 22 - Valores de espessura total dos esquemas de “Pintura 1” e “Pintura 2” do ensaio 1.2	65

Tabela 23 - Valores de espessura total dos esquemas de “Repintura 1” e “Repintura 2” do ensaio 1.3 e 2.3	66
Tabela 24 – Imagens das gotas de água aplicadas no alumínio base, com tratamento de cromatação e com pré-primário.	67
Tabela 25 – Valores de ângulo de contacto (°) do alumínio base, com tratamento de cromatação e com pré-primário	67
Tabela 26 – Imagens das gotas de água aplicadas nos revestimentos orgânicos primário e tinta de acabamento.	67
Tabela 27 - Tabela 12 – Valores de ângulo de contacto (°) dos revestimentos orgânicos primário e acabamento	67
Tabela 28 – Imagens das gotas de cada produto decapante aplicado no primário P1	68
Tabela 29 – Valores de ângulo de contacto determinados no intervalo de 0 a 15 minutos para cada produto de decapante aplicado no primário P1	68
Tabela 30 – Imagens das gotas de cada produto decapante aplicado no primário P2	69
Tabela 31 - Valores de ângulo de contacto determinados no intervalo de 0 a 15 minutos para cada produto decapante aplicado no primário P2	69
Tabela 32 - Imagens das gotas de cada produto decapante aplicado na tinta de acabamento A1	70
Tabela 33 - Valores de ângulo de contacto determinados no intervalo de 0 a 15 minutos para cada produto de decapante aplicado na tinta de acabamento A1	70
Tabela 34 - Imagens das gotas de cada produto decapante aplicado na tinta de acabamento A2	71
Tabela 35 - Valores de ângulo de contacto determinados no intervalo de 0 a 15 minutos para cada produto decapante aplicado na tinta de acabamento A2	71
Tabela 36 - Tempos de remoção (em minutos) do esquema de “Primário 1” em condições controladas	72
Tabela 37 - Tempos de remoção (em minutos) do esquema de “Primário 2”, em condições controladas	72
Tabela 38 - Tempos de remoção (em minutos) do esquema de “Pintura 1” em condições controladas	72
Tabela 39 - Tempos de remoção (em minutos) do esquema de “Pintura 2” em condições controladas	72
Tabela 40 – Tempos de remoção (em horas) do esquema de “Pintura 1”, dos três ensaios realizados em condições ambientais	73

Tabela 41 - Tempos de remoção (em horas) do esquema de “Pintura 2”, dos três ensaios realizados em condições ambientais	73
Tabela 42 – Número de aplicações realizadas para cada produto decapante nos ensaios em condições ambientais	73
Tabela 43- Número de replicados representativos	73
Tabela 44 – Imagens do ângulo de contacto obtidos de diferentes pontos dos provetes de aço cadmiados 1, 2, 3 e 4 após 168 horas de imersão no produto decapante D2	75
Tabela 45 – Parâmetros de análise processual e financeira dos produtos decapantes	76
Tabela 46 – Parâmetros de análise processual e financeira dos produtos decapantes (cont.)	77
Tabela 47 – Quantidades, preços e custos das amostras de produtos decapantes	78
Tabela 48 – Quantidades, preços e custos dos reagentes usados	78
Tabela 49 – Quantidades, preços e custos dos materiais	79
Tabela 50 - Preços dos equipamentos usados	79
Tabela 51 – Custo das análises	80
Tabela 52 – Preço e custo dos EPI usados	80

1. INTRODUÇÃO

O tema do estudo realizado surgiu de uma oportunidade de melhoria processual para a empresa OGMA Indústria Aeronáutica de Portugal, S.A., fundada em 1918 em Alverca, que tem como área de negócio a prestação de serviços de Manutenção, Revisão, Modernização, de Aeronaves Civis e Militares, Motores e Componentes, Fabricação e Montagem de Estruturas.

O objetivo deste estudo foi encontrar uma solução alternativa aos produtos decapantes à base de diclorometano, que atualmente continuam a ser utilizados na indústria aeronáutica para a remoção integral de revestimentos orgânicos, sistemas de pintura, em Aeronaves Militares. A sua utilização prende-se fundamentalmente com o fator eficiência, uma vez que conseguem remover a maioria dos revestimentos num menor período de tempo, quando comparado com outros produtos decapantes existentes no mercado isentos de diclorometano. Contudo, apresentam como principais e importantes inconvenientes serem adversos para a saúde e para o meio ambiente.

A análise e estudo de uma nova solução para o processo em questão concretizou-se num projeto de estágio curricular.

Os grandes desafios deste projeto prenderam-se primordialmente com o fator de carácter Aeronáutico, sendo que em Portugal este ramo da Indústria é pouco predominante. Por outro lado, dado os interesses económicos dos próprios fabricantes de produtos decapantes, esta matéria revelou-se não ser de pesquisa fácil, o conhecimento privado existente não está acessível e a investigação científica pública é praticamente inexistente.

1.1. A Importância Dos Revestimentos Orgânicos nas Aeronaves Militares

As aeronaves militares (Figura 1) operam em diversos ambientes agressivos e consequentemente a sua superfície exterior fica exposta à radiação solar (incluindo raios ultravioletas), a variações de temperatura e pressão, tensões e poluentes que variam consoante a área geográfica.^{1,2} Um dos métodos de proteção a este tipo de agentes é a aplicação de um sistema de pintura que, para além de proteger o metal alumínio da corrosão, podem também possuir características específicas de modo a tornar o avião indetetável aos radares das forças inimigas.^{3,4}



Figura 1 - Aeronaves militares da marca Lockheed Martin modelo C-130 Hercules (à esquerda) e P-3 Orion (à direita) da Força Aérea Portuguesa (FAP)^{5,6}

Atualmente, os esquemas de pintura aplicados em aeronaves militares incluem uma combinação de um pré-tratamento aplicado ao metal alumínio através da formação de um filme de conversão contendo cromatos (cromatação) ou em alternativa aplica-se um revestimento designado de pré-primário (em inglês *washprimer*) à base de cromatos, e posteriormente aplica-se os revestimentos orgânicos: primário (em inglês *primer*) de base resina epóxi ou poliuretano e acabamento (em inglês *topcoat*) de base resina poliuretano ou polisulfito. Esta última camada de proteção é a visível aos nossos olhos e tem a função de camuflar o avião conferindo também dureza, brilho e resistência à intempérie.⁷⁻¹¹ (Figura 2).

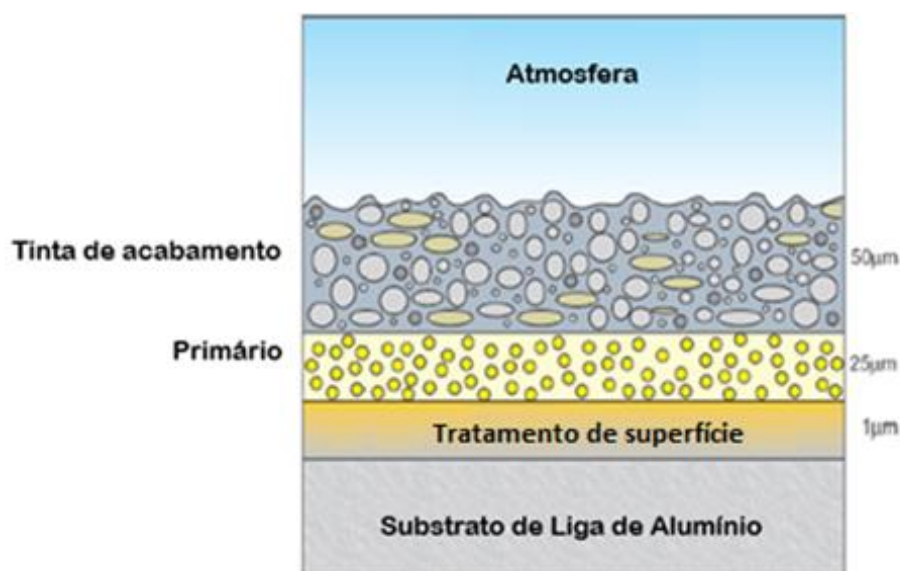


Figura 2 -Esquema de pintura aplicado no alumínio de aviões militares (imagem adaptada) ⁹

Todos os revestimentos orgânicos e os tratamentos ao metal aplicáveis nas aeronaves militares devem satisfazer especificações militares (*MIL, Military Specification*), aprovadas pelo Departamento de Defesa (*DoD*) dos Estados Unidos da América e pelo fabricante americano de aviões militares, a Lockheed Martin. Estas especificações

referem e identificam diversos requisitos, as quais os produtos utilizados para a pintura de aeronaves militares deverão cumprir para estarem qualificados e autorizados. No caso da pintura militar são aplicáveis as especificações MIL-DTL-5541 “*Chemical Conversion Coatings on Aluminum and Aluminum Alloys*” que diz respeito ao tratamento de conversão superficial, a MIL-PRF-23377 “*Primer Coatings: Epoxy, High-Solids*” que se aplica à camada de primário e a MIL-PRF-85285 “*Coating: Polyurethane, Aircraft and Support Equipment*” que se concerne às tintas de acabamento (Figura 2).^{8,9,12,13}

1.2. Necessidade da Remoção dos Revestimentos Orgânicos

O sistema de pintura aplicado no exterior das aeronaves militares não dura para sempre. Ao longo do tempo, esta sofre da ação dos tais agentes ambientais (químicos, físicos, biológicos, etc.) presentes nos diversos meios: marítimo, terrestre e aéreo. Ao fim de determinados anos de voo (variável consoante a agressividade do meio em que voam e a quantidade de horas de voo a que estão sujeitas), a tinta começa a deteriorar-se (fissuras, quebra, desprendimento de película) perdendo a sua eficiência de proteção.^{3,7,14,15} O efeito geográfico influencia seriamente o grau de deterioração dos revestimentos aplicados no exterior das aeronaves, como por exemplo as elevadas temperaturas no deserto, a atmosfera salina proveniente de ambientes marítimos e a humidade fazem com que a pintura se degrade mais rapidamente do que em ambientes de clima quente e seco.¹ A ação do meio marítimo evidencia-se bastante nas aeronaves militares que operam perto do mar, onde há condições favoráveis (água ou vapor de água com sal e o oxigénio no ar) para auxiliar a um efeito indesejado conhecida como a corrosão ou degradação dos materiais. A degradação do sistema de pintura expõe o metal base ficando suscetível a sofrer corrosão por parte dos agentes ambientais e que se pode evidenciar em diferentes formas desde picadas (conhecida como *pitting*) a manchas de produtos de corrosão, podendo provocar danos estruturais na aeronave (fissuras, cavidades ou depressões).¹⁶⁻¹⁸ Uma forma de prevenir este resultado indesejado é através da remoção integral da pintura exterior das aeronaves periodicamente para inspeção, tratamento de corrosão, e manutenção da superfície metálica, e no final aplicar um novo esquema de pintura.^{16,18}

1.3. Métodos de Remoção de Sistemas de Pintura das Aeronaves Militares

Atualmente, os processos de remoção de sistemas de pintura autorizados/qualificados para as aeronaves militares baseiam-se no uso de decapantes químicos ou materiais

abrasivos, pelo que são distinguidos por métodos químicos e mecânicos. Os produtos químicos, nomeadamente os decapantes ou *paint strippers*, podem ser aplicados diretamente nas aeronaves recorrendo ao uso de pulverizadores (*spray*), escovas ou rodos, ou pode-se preparar um banho de decapagem química por imersão que funciona a quente (aproximadamente 85 °C)^{7,18,19} (Figura 3).

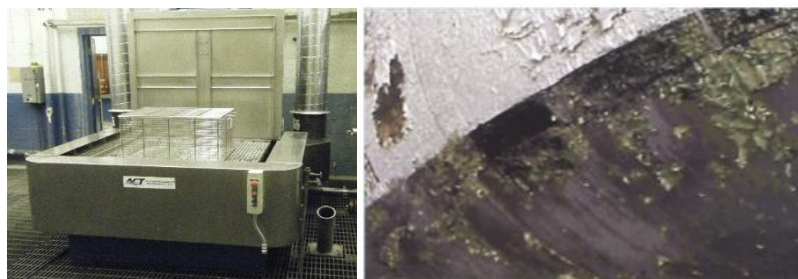


Figura 3 – Banho de decapagem químico (à esquerda) e aplicação direta do decapante na aeronave (à direita)^{20,21}

A decapagem por imersão tem a desvantagem da sua aplicabilidade ser exclusiva a pequenas peças ou peças soltas de aeronaves como por exemplo componentes dos trens de aterragem, pelo que não é uma metodologia aplicável à decapagem do exterior de uma aeronave.⁷ Em alternativa à via química, caso esta seja impraticável por questões legais ou devido à fraca resistência química do material em si (p.ex. compósitos, fibras de vidro, estruturas de ninho de abelha, etc.), opta-se pelos métodos mecânicos. O processo mecânico de remoção de tinta recorre à utilização de lixas ou lixadeiras, ou a projeção de partículas abrasivas. A mais recente tecnologia de projeção, *Plastic Media Blasting (PMB)*, foi criada com o intuito de substituir a decapagem química, pois esta metodologia é referenciada por ser uma via mais económica, rápida e segura. Este método utiliza partículas de plástico (p.ex. poliéster, melamina-formaldeído, etc.), projetando-as a uma pressão inferior a 40 psi (cerca de 276 kPa).^{7,22,23} O material abrasivo pode ser reutilizado pelo menos 10 vezes (caso haja um sistema de recolha e de separação), o que gera menos resíduos de solventes, face ao uso dos decapantes químicos.^{1,22} Outro método mecânico autorizado para as aeronaves militares é o *Medium Pressure Water (MPW)*, que flmente é usada como complementar ao método químico, nomeadamente para limpeza da aeronave após a atuação dos decapantes, mas esta técnica pode ser usada individualmente para remover a tinta.^{7,24} Embora estes processos sejam autorizados, os decapantes continuam a ser largamente usados, porque a decapagem mecânica tem diversos inconvenientes, tais como, necessitar de um investimento elevado de capital em equipamentos, requerer profissionais qualificados, e o risco de danificar o metal, o que leva à necessidade de reparação ou à própria substituição se o grau de degradação for

elevado.^{7,15} Para além disso, induz erro na inspeção visual do estado físico do material, ao contrário dos métodos químicos.⁷

1.4. Processo de Remoção Química de Revestimentos Orgânicos

A aplicação direta de decapantes químicos ou decapagem química nas aeronaves militares é a forma mais viável e simples devido às dimensões e à complexidade da sua estrutura. O processo de remoção de pintura por via química (Figura 4) é realizado numa sequência de passos que compreendem a pré-lavagem, o isolamento, a remoção da pintura militar e da corrosão, e o tratamento do metal.^{7,18}

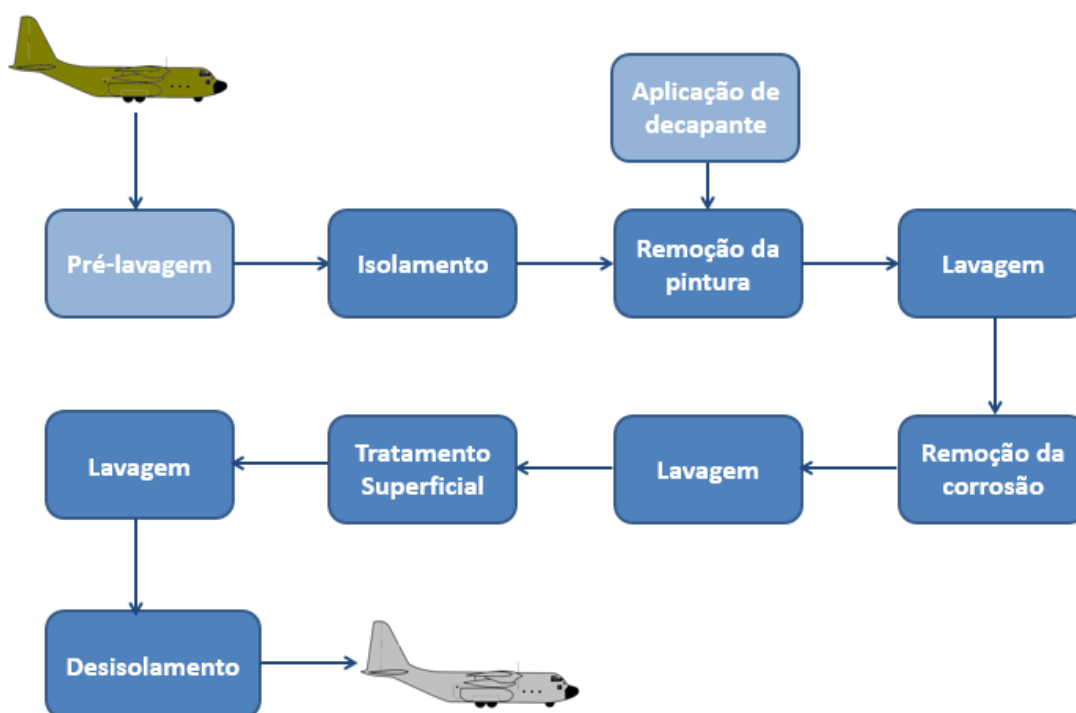


Figura 4 - Fases do processo químico de remoção de revestimentos orgânicos^{7,18}

Antes da aplicação do decapante, a superfície da aeronave deverá ser limpa e desgordurada conforme o Manual Técnico de Limpeza e Controlo e Prevenção da Corrosão T.O. 1-1-691.^{7,25} As áreas ou partes do avião que não vão ser despintadas, por razões de risco de dano, deverão ser isoladas com material isolante (p.ex. papel e fita de alumínio) resistente ao decapante, que cumpra as especificações militares MIL-PRF-131 Classe 1 e MIL-T-23397/SAE AMS-T-23397 Tipo II. Após o isolamento da aeronave, procede-se à aplicação do produto decapante e no fim da remoção completa do esquema de pintura, a superfície é sujeita a lavagem e secagem. De seguida procede-se ao tratamento de superfície do metal base da aeronave, na qual se aplica um removedor de

corrosão, ou decapante para metais (que cumpra as especificações militares MIL-C-38334/SAE AMS-1640) e seguidamente aplica-se o tratamento de superfície de cromatação para formar o filme dourado protetor de película de conversão contendo cromatos no alumínio (denominado *chromate conversion coating* ou CCC) com intuito de proteger o substrato do aparecimento precoce da corrosão (Figura 5).^{7,16,25–27} No fim do processo, a aeronave está pronta para inspeção, manutenção e receber uma nova pintura militar.



Figura 5 – Imagens tiradas durante o processo de aplicação do produto removedor de corrosão (à esquerda) e do tratamento de superfície de cromatação (à direita) no metal alumínio de uma aeronave militar.

1.5. Decapantes Químicos

Os decapantes químicos (em inglês *paint strippers* ou *paint removers*) são uma mistura constituída por cinco componentes essenciais nomeadamente solventes orgânicos, espessantes, inibidores de corrosão, surfactantes e retardadores de evaporação.^{28,29} Dentro dos solventes orgânicos, há um que se encontra em maior peso e que tem a capacidade de remover a tinta, sendo os restantes co-solventes que ajudam o solvente maioritário (p.ex. diclorometano e álcool benzílico).^{29–31} A fórmula do decapante pode ser ácida (ácido fórmico) ou básica (aminas), e de acordo com a literatura, um pH ácido permite remover a tinta mais rapidamente.¹⁰ No entanto, apenas os decapantes alcalinos são permitidos pelo Departamento de Defesa dos Estados Unidos da América, visto que o pH ácido promove a corrosão, e em particular a fragilização por hidrogénio, dos materiais como o aço presente por exemplo nos rebites e parafusos das Aeronaves Militares, magnésio e titânio.^{21,23,32} Por estas razões, os produtos decapantes, tal como os revestimentos orgânicos, devem cumprir especificações militares para estarem qualificados para aeronaves militares. A especificação militar TT-R-2918A para decapantes sem poluentes perigosos refere que o pH deve ser entre 7.0 e 12.5, excluindo logo qualquer produto com pH ácido, e refere ainda três testes de corrosão: *Immersion*

Corrosion, Sandwich Corrosion e Hydrogen embrittlement, entre outras características relevantes para a qualificação destes produtos.³³

1.5.1. Mecanismo de remoção de tinta por solventes orgânicos

O mecanismo de remoção da pintura via decapantes químicos, de acordo com a literatura científica consultada, inclui a difusão ou penetração dos solventes orgânicos pelo revestimento polimérico até ao substrato, o que leva ao empolamento e dissolução da tinta, que por sua vez leva ao seu desprendimento através da quebra das ligações adesivas entre a tinta polimérica e o substrato metálico (Figura 6).^{4,21,34–36} Este mecanismo de remoção de tinta é característico de solventes à base de hidrocarbonetos com baixa massa molecular como o diclorometano, xileno e tolueno, ou de solventes contendo oxigénio na sua estrutura como o metanol, acetona e metiletilcetona. Estes decapantes, denominados como *bond breakers*, removem rapidamente os esquemas de pintura, mas contém solventes que são regulados por serem compostos orgânicos voláteis (COVs), tóxicos e inflamáveis.³⁷

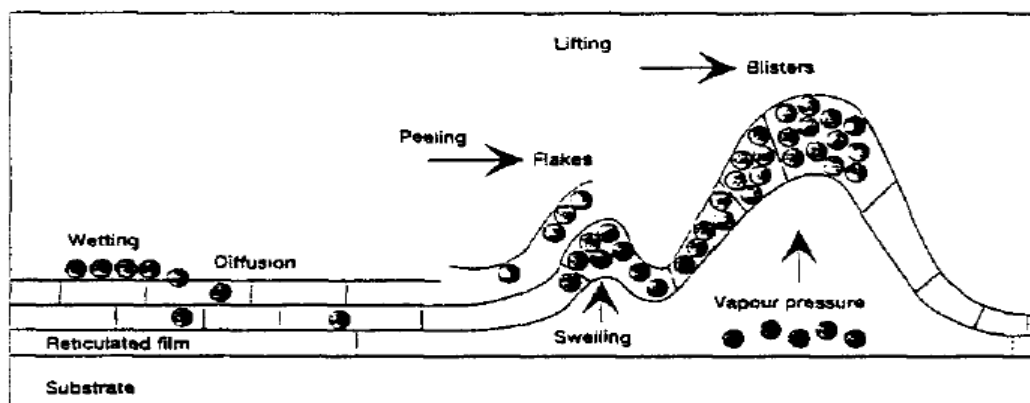


Figura 6 – Passos que ocorrem durante o processo de remoção química do sistema de pintura³⁴

Mais recentemente, é de referir que surgiram os decapantes SARA (*Selective Adhesion Release Agents*), inventados e patenteados nos anos 90, baseados no sistema álcool-ácido carboxílico-peróxido.³⁷ A literatura refere que o álcool (p.ex álcool benzílico) serve de meio de transporte para dentro dos interstícios do revestimento polimérico até ao metal, onde o peróxido se decompõe em oxigénio e água produzindo uma diferença de pressão que resulta na quebra da ligação entre a tinta e o substrato metálico. Este mecanismo de remoção evidencia-se ser mais lento que o anterior, mas apresenta ser eficiente a remover múltiplas camadas e tem compostos menos tóxicos.^{21,37}

1.5.2. Impacto Ambiental e Segurança dos Decapantes

Na indústria dos decapantes químicos, o diclorometano foi a grande descoberta e continua a ser intensa e quase exclusivamente utilizado até os dias de hoje.^{29,38} De acordo com a literatura, a indústria aeronáutica consome cerca 25% (aproximadamente 16 750 toneladas) dos decapantes com diclorometano relativamente aos restantes mercados (mobiliária, restauração, transportes, etc.)³⁶ O diclorometano ou cloreto de metileno

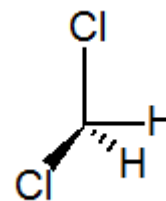


Figura 7 - Estrutura química do diclorometano

(CH₂Cl₂, Figura 7) é um solvente orgânico clorado volátil com diversas aplicações desde desengordurante de metais, solvente de extração ou de reação a matéria-prima em adesivos e em produtos decapantes.^{38,39}

Desde 1930, o seu uso tem originado casos clínicos de trabalhadores encontrados inconscientes ou mesmo mortos devido à exposição continuada e/ou inalação de grandes quantidades desta substância, conjugado com a privação do uso de EPI (Equipamento de Proteção Individual) apropriado.⁴⁰⁻⁴² Foi reportado que a inalação deste composto pode resultar em efeitos adversos graves no sistema nervoso central e causar depressão respiratória.⁴⁰ De acordo com a literatura, o diclorometano quando entra no corpo humano é metabolizado a monóxido de carbono (CO), aumentando a concentração de carboxihemoglobina (COHb), o que leva a uma diminuição do transporte de oxigénio no sangue (*chemical asphyxia*).⁴⁰ Para além da sua toxicidade, o diclorometano foi identificado como potencial carcinogénico para os seres humanos conforme os testes de exposição realizados em animais que deram resultados positivos.

Por estas razões, em 2009, o Parlamento e o Conselho Europeu decidiram limitar a comercialização e a utilização do diclorometano (Decisão nº 455/2009/CE).⁴³ Em 2010, foi publicado, o Regulamento da Comissão Europeia Nº 276/2010, de 31 de Março, que reporta que “Os decapantes que contêm diclorometano em grau de concentração igual ou superior a 0,1 %, em peso” não podem ser comercializados e utilizados pelo público em geral e por profissionais, a partir 1 de Abril de 2010.⁴⁴ Todavia refere uma derrogação importante, na qual os Estados-Membros, no seu território podem autorizar o uso por parte instalações industriais com atividade de decapagem e por profissionais com formação certificada, desde que tenham e respeitem as condições físicas e técnicas adequadas (ventilação, uso de EPI apropriado, etc.). Apesar das consequências referidas, os decapantes com base em diclorometano continuam a ser usados largamente para decapagem de aeronaves, pois continua a ser o mais eficaz a remover rapidamente os

revestimentos orgânicos. No entanto, esta regulamentação também refere que as empresas autorizadas a usá-lo devem procurar novas alternativas, pois eventualmente no futuro próximo, esta substância será totalmente restringida na Europa devido à sua toxicidade e carcinogenicidade.

1.5.3. Alternativas aos Decapantes à base de Diclorometano

A procura de alternativas começou antes dos anos 2000 e alguns fabricantes apresentaram novas fórmulas, porém esses decapantes não conseguiram até hoje atingir a eficiência do diclorometano. Uma das alternativas propostas foi o decapante com o solvente Metilpirrolidona, ou N-metil-2-pirrolidona (*NMP*, Figura 8) que remove mais lentamente em comparação ao diclorometano, mas tem diversas vantagens como dissolver múltiplas camadas em vez de apenas uma camada e ter uma pressão de vapor inferior. A sua grande desvantagem é o seu preço, tornando-o mais suscetível de ser usado para o banho de decapagem química por imersão.⁴⁵ Com as dificuldades iniciais surgidas na procura de uma alternativa ao diclorometano, apareceram os ésteres dibásicos (*Di-Basic-ester*, *DBE*) que apresentam ter características mais favoráveis como baixo custo, elevado ponto de inflamação e baixa toxicidade. Contudo, e uma vez que este produto sozinho não conseguia competir com o diclorometano, a junção do *NMP* e *DBE* resultou num decapante mais eficiente e competitivo em termos de preço. No entanto, este produto revelou ser mais um falhanço na remoção de tintas mais resistentes como poliuretano e epóxi, foi preciso melhorar a fórmula.^{36,46} Por outro lado, em 2011, o *NMP* foi identificado como uma SVHC (*Substance of Very High Concern*) - derivado das suas propriedades tóxicas para a reprodução (categoria 2).^{47,48}

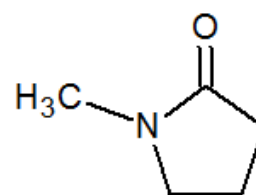


Figura 8 - Estrutura química do *NMP*

Anos mais tarde, descobriram um composto menos tóxico que o diclorometano, com um preço mais competitivo e mais eficiente que o *DBE/NMP*, o álcool benzílico (Figura 9). Este solvente é capaz de remover múltiplas camadas, tal como a mistura *DBE/NMP*, mas ao mesmo tempo tem a capacidade de remover mais rapidamente diversos tipos de tintas.⁴⁶ A adição deste solvente conduziu ao aparecimento de uma nova

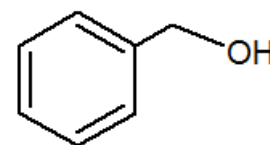


Figura 9 - Estrutura química do álcool benzílico

geração de decapantes sem diclorometano, nomeadamente os decapantes “amigos do ambiente”. Atualmente, diversas empresas já facultam produtos à base de álcool benzílico e já existe uma especificação militar (TT-R-2918A) para esta fórmula. Uma nova fórmula destes decapantes contempla a adição de peróxido de hidrogénio que torna o decapante à

base de álcool benzílico ainda mais eficaz, no entanto o DoD dos Estados Unidos da América não permite a sua aplicação em aeronaves militares devido a diversos obstáculos como os testes de corrosão por imersão dos materiais como o aço com revestimento de cádmio, o magnésio e o titânio, sendo um dos testes de qualificação destes produtos referido na especificação militar TT-R-2918A.²¹

Hoje em dia, existem três tipos de decapantes autorizados para as aeronaves militares que são referidos no Capítulo 2 – Remoção de Sistema de Pintura Orgânica do Manual de Aplicação e Remoção de Revestimentos Orgânicos – T.O. 1-1-8, nomeadamente os fenólicos, os não fenólicos e os “amigos do ambiente”, na qual diferem principalmente no solvente maioritário. Os decapantes fenólicos e não fenólicos têm uma especificação militar diferente (MIL-R-81294) dos classificados como “amigos do ambiente” (TT-R-2918A), pois são produtos à base de diclorometano com uma exceção dos fenólicos terem o fenol adicionado na sua composição.^{7,18} Atualmente, o fenol está identificado como suspeito de ser mutagénico (categoria 2) de acordo com o Anexo VI do Regulamento (CE) N° 1272/2008 e ainda reportado como poluente e tóxico para o meio aquático.^{49,50} Para além do fenol e do diclorometano, as duas gerações apresentam compostos de crómio, nomeadamente os cromatos, que hoje suscitam preocupação e são candidatas à lista SVHC (*Substance Of Very High Concern*) do REACH por apresentarem propriedades carcinogénicas, mutagénicas ou tóxicas para a reprodução (*CMR, carcinogenic and/or mutagenic and/or reprotoxic properties*).^{48,49}

Os decapantes “amigos do ambiente” são uma nova fórmula que ultrapassa os problemas dos anteriores, sobretudo por não terem *HAPs* (*Hazardous Air Pollutants*) e substâncias cancerígenas, mutagénicas ou tóxicas para o ser humano ou para o meio aquático (diclorometano, fenol, cromatos, etc.).

Esta terceira geração minimiza a quantidade de resíduos perigosos e os riscos para a saúde por ter o álcool benzílico como composto maioritário em vez do diclorometano, que nos dias de hoje é categorizado como *HAP* e suspeito de ser cancerígeno.^{7,23,49}

Com base neste último parágrafo, o trabalho experimental desenvolvido focalizou-se na procura de um produto alternativo ao produto convencional (decapante não fenólico à base de diclorometano) através do estudo da eficiência de remoção dos decapantes à base de álcool benzílico disponíveis no mercado e autorizados para remover revestimento orgânicos aplicados em aeronaves militares.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Amostras de produtos químicos decapantes

Para a realização do presente estudo, utilizaram-se amostras do produto decapante convencional (não fenólico) à base de diclorometano (D0) e amostras de decapantes alternativos (D1, D2, D3, D4 e D5) à base de álcool benzílico qualificados para aeronaves militares, exceto o produto D2 que é um novo produto ainda sem qualificação. Estes produtos alternativos foram fornecidos por diversos fabricantes e estão referenciados no Manual Técnico T.O. 1-1-8 de Aplicação e Remoção de Revestimentos Orgânicos – última versão 2014, exceto o produto D2.

Tabela 1 – Amostras de produtos decapante

Decapantes	Composto Base
D0	Diclorometano
D1, D2, D3, D4, D5	Álcool Benzílico

2.2. Preparação dos substratos de alumínio para a pintura

Para estudar a eficiência de remoção destes produtos alternativos prepararam-se esquemas de pintura aplicados em substratos de alumínio (liga 2024-T3) com dimensões 10 x 10 cm² para ensaios em condições controladas (escala laboratorial) e 62 x 44 cm² para ensaios em condições ambientais (escala piloto). A Tabela 2, refere os revestimentos orgânicos usados para preparar os sistemas de pintura.

Tabela 2- Revestimentos usados para preparar os esquemas de pintura

Esquema de Pintura	Revestimentos	
Tratamento de Superfície	TC -Tratamento de Cromatação Base cromatos Cor Dourado Iridescente ou Bronze	PP - Pré-primário ou Washprimer Base cromatos Cor Amarelo
Primário	P1 Base epóxi Cor Amarelo	P2 Base poliuretano modificada com resina epóxi Cor Verde
Tinta de Acabamento ⁽¹⁾	A1 Base poliuretano Cor Branco Fosco (FSB37925), Preto Fosco (FSB37038) e Verde Fosco (FSB34108)	A2 Base poliuretano Cor Cinzento Azulado Fosco (AFNOR 3605)

(1) Códigos de cores para tintas aeronáuticas: FSB – *Federal Standard 595B Color*, AFNOR – *Association Française de Normalisation*.

Antes da aplicação da pintura, os provetes de alumínio foram tratados de modo a remover a camada de alumina (óxido de alumínio) presente nas faces dos respectivos provetes, utilizando uma solução de removedor de corrosão (MIL-C-38334/SAE AMS-1640) com auxílio de um *scotch brite* fino (esfregão). Depois foram lavados com água, efetuando-se o teste da “rotura da película de água” (*water break test*) que se constitui como um teste não destrutivo que é efetuado para controlo e avaliação de presença de contaminantes hidrofóbicos nas superfícies metálicas. Se estiverem presentes este tipo de contaminantes, a película de água apresentará descontinuidades até um minuto após a sua passagem, sendo que neste caso o processo de lavagem deverá ser repetido.

Para preparar o tratamento de superfície de cromatação (TC), utilizou-se uma solução de conversão química (*chromate conversion coating* ou CCC) com um pH entre 1.3 a 1.8; preparada previamente pelo Laboratório Químico da OGMA. Aplicou-se, manualmente, a solução com auxílio de uma escova suave de nylon. Este tratamento de superfície aplicado ao alumínio permite formar um filme protetor à base de cromatos ao fim de 1 ou 2 minutos de imersão na solução à temperatura ambiente, que se vê pela mudança de cor para dourado iridescente a bronze (*Figura 10*). Depois de ver a mudança de cor, interrompeu-se a reação através a lavagem com água corrente.



Figura 10- Fotografia do provete de alumínio após o tratamento de cromatização

O pré-primário (PP) ou *washprimer*, ao contrário do tratamento de superfície de cromatação, é um produto de pintura, também à base de cromatos, que se aplica à superfície por pulverização. Antes de aplicar o pré-primário (PP) e as camadas de primário (P1 ou P2), os provetes de alumínio foram desgordurados com o solvente metiletilcetona. Antes de se aplicar a tinta de acabamento (A1 ou A2) reativou-se o primário com auxílio do esfregão (lixagem mecânica) e limpou-se com o pano de limpeza (*tack rag*) e com solvente metiletilcetona de modo a remover partículas de tinta e outros vestígio de contaminantes ambientais.

2.3. Aplicação dos revestimentos orgânicos

Para a preparação dos sistemas de pintura foi necessário, de acordo com a Tabela 2, utilizar dois tipos de primário de base epóxi (P1 e P2), duas tintas de acabamento de base poliuretano (A1 e A2) e um pré-primário (PP). A ordem de aplicação foi realizada de acordo com a Figura 11, aplicando uma camada (ou uma aplicação) de tinta pré-primário e primário, e duas camadas (ou duas aplicações) de tinta de acabamento. (O número de camadas aplicadas está definido no Manual Técnico de Aplicação e Remoção de Revestimentos Orgânicos T.O. 1-1-8 e também nas fichas técnicas dos produtos, ou seja, são as camadas necessárias para garantir as espessuras definidas também em manuais) Os revestimentos orgânicos foram aplicados utilizando o método de pulverização e foram preparados por um técnico de pintura qualificado da área da pintura da OGMA. Após aplicar os revestimentos orgânicos, deixou-se os provetes secar durante 7 dias (referência de acordo com as Fichas Técnicas dos Fabricantes dos produtos de pintura) à temperatura ambiente para atingir a cura completa.

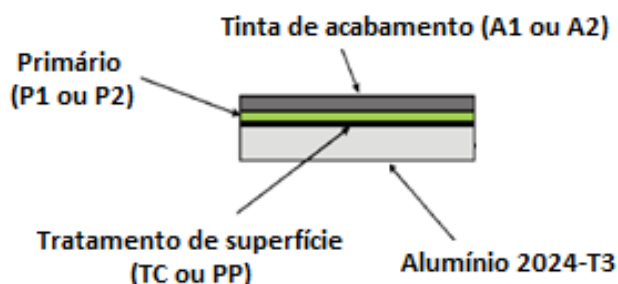


Figura 11 – Ordem de aplicação dos revestimentos ao metal alumínio 2024-T3 para preparar um esquema de pintura

Para os ensaios em condições controladas, prepararam-se 56 provetes de alumínio (liga 2024-T3) 10x10 cm² com os quatro esquemas de pintura definidos e identificados na Tabela 3, usando os revestimentos orgânicos da Tabela 2 (Figura 12).

Tabela 3 – Esquemas de pintura preparados nos provetes de alumínio 10 x 10 cm²

Esquema de Pintura	Revestimentos	Cor
Primário 1	TC + P1	Amarelo
Primário 2	PP + P2	Verde
Pintura 1	TC + P1 + A1	Preto / Branco
Pintura 2	PP + P2 + A2	Cinzento Azulado

Em cada provete foram preparados dois esquemas contemplando apenas a aplicação do primário e o esquema completo. Assim, na parte superior do provete preparou-se os esquemas de “Primário 1” e “Primário 2”, e na parte inferior do provete preparou-se os esquemas de “Pintura 1” e “Pintura 2” (Figura 12).

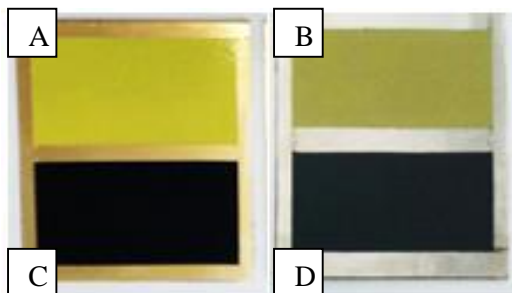


Figura 12 – Imagens dos provetes de alumínio preparados com quatro esquemas de pintura. (A - “Primário 1”, B – “Primário 2”, C – “Pintura 1” e D – “Pintura 2”)

Para os ensaios em condições ambientais, prepararam-se quatro provetes de alumínio (liga 2024-T3) 62 x 44 cm², dois com o esquema de “Pintura 1” e dois com esquema de “Pintura 2”, de acordo com a Tabela 4 (Figura 13).

Tabela 4 – Esquemas de pintura preparados em provetes de alumínio 62 x 44 cm²

Esquema de pintura	Revestimentos	Cor
Pintura 1	TC + P1 + A1	Preto / Branco
Pintura 2	PP + P2 + A2	Cinzeno Azulado



Figura 13 – Imagens dos provetes de alumínio pintados o esquemas de “Pintura 1”(à esquerda) e “Pintura 2” (à direita)

Preparou-se ainda em paralelamente, dois provetes de alumínio (liga 2024-T3) 62 x 44 cm² com um terceiro esquema de pintura representativo de um processo de repintura, que é um caso comum das aeronaves militares que se deslocam à OGMA e que em vez de removerem integralmente a pintura existente, aplicam uma nova pintura sobre a pintura antiga (Tabela 5).

Tabela 5 - Sistema de repintura

Repintura	2 Camadas de Tinta De Acabamento
	1 Camada de Tinta Primário
Pintura	2 Camadas de Tinta De Acabamento
	1 Camada de Tinta Primário
	Tratamento Superficial
Substrato	Alumínio 2024-T3

Para a repintura, prepararam-se um provete de alumínio 62 x 44 cm² com esquema de “Repintura 1” e outro provete com esquema de “Repintura 2” (ver a Tabela 6), deixou-se a pintura secar e depois lixou-se a tinta para reativá-la antes de aplicar uma nova pintura (1 camada de primário + 2 camadas de tinta de acabamento).

Tabela 6 – Esquemas de Repintura preparados em provetes de alumínio 62 x 44 cm²

Esquema de pintura	Revestimentos Orgânicos
Repintura 1	TC + P1 + A1 + Lixagem + P1 + A1
Repintura 2	PP + P2 + A2 + Lixagem + P2 + A2

2.4. Caracterização dos revestimentos orgânicos

2.4.1. Análise da molhabilidade dos revestimentos orgânicos

Para a caracterização da molhabilidade dos revestimentos orgânicos primário (P1 e P2) e tinta de acabamento (A1 e A2), dos tratamentos de superfície (TC e PP) e do alumínio (liga 2024-T3). Utilizaram-se substratos de alumínio (liga 2024-T3) 10 x10 cm² base, com tratamento de cromatação e com os quatro esquemas de pintura preparados (consultar Tabela 3). Os substratos foram desengordurados usando um pano húmido em solvente metiletilcetona. O equipamento utilizado para a determinação do ângulo de contato foi o Goniómetro modelo DSA30 (*Drop Shape Analysis System*, Figura 14) do fabricante KRÜSS com uma gama de medição entre 0 até os 180° e uma precisão de cerca ±0.1°. Utilizaram-se gotas de água millipore (cerca 1 µL) para analisar a hidrofilicidade/hidrofobicidade das superfícies.



Figura 14 – Goniômetro de ângulo de contacto utilizado para analisar a molhabilidade das superfícies

2.4.2. Análise morfológica e microestrutural dos revestimentos orgânicos por microscopia ótica e eletrônica

Para a caracterização dos revestimentos orgânicos, utilizaram-se os substratos de alumínio (liga 2024-T3) com os esquemas de pintura preparados (consultar Tabela 3). Prepararam-se ainda dois substratos de alumínio (liga 2024-T3) 1 x 1 cm² com os esquemas de “Pintura 1” e “Pintura 2” (Figura 15). Estes provetes foram cortados ao meio para ter a seção transversal com as diversas camadas de tinta.

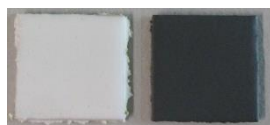


Figura 15 – Substratos de alumínio 1x1 cm² com os esquemas de “Pintura 1” (à esquerda) e “Pintura 2” (à direita)

Utilizou-se um microscópio ótico modelo Axiovert 100 A, do fabricante Carl Zeiss e um microscópio eletrônico de varrimento (em inglês *SEM*, *scanning electronic microscope*) modelo JSM 5200 LV, do fabricante JEOL para caracterizar os esquemas de pintura preparados. Utilizou-se ainda um equipamento de pulverização catódica de ouro (em inglês *sputtering coating*) modelo JFC 1200 do fabricante JEOL, para tornar as amostras condutoras (Figura 16).



Figura 16 – Equipamentos utilizados para a caracterização dos esquemas de pintura preparados (Microscópio Ótico, SEM e o pulverizador catódico)

2.4.3. Análise da espessura dos esquemas de pintura

Para esquemas de pintura com uma camada de primário e duas camadas de tinta de acabamento, o Manual Técnico T.O. 1-1-8 de Aplicação e Remoção de Revestimentos Orgânicos – última versão 2014, indica que a espessura para uma camada de primário pode ter entre 15 a 23 μm e para duas camadas de tinta de acabamento pode ter entre 41 e 127 μm . Portanto, a espessura total do esquema de pintura com uma camada de primário e duas camadas de acabamento, pode ter entre 56 a 150 μm .

As espessuras dos esquemas de pintura preparados em provetes de alumínio foram determinadas utilizando um medidor de espessuras (Fischer, modelo SCOPE FMP 10C/SOI) calibrado para determinar a espessura do esquema de pintura presente em substratos não ferrosos (Figura 17).



Figura 17 – Medidor de espessuras

2.5. Caracterização dos produtos decapantes alternativos

2.5.1. Análise da molhabilidade dos produtos decapantes alternativos

A caracterização da molhabilidade dos produtos decapantes alternativos (D1, D2, D3, D4 e D5) foi realizada por goniometria de ângulo de contacto, seguindo o

procedimento citado no subcapítulo 2.4.1, com a exceção de aplicar gotas de decapante com cerca 1 μL usando uma micropipeta 0.5 - 10 μL . Preparam-se quatro placas de PVC com cada revestimento orgânico (P1, P2, A1 e A2), respectivamente (Figura 18).

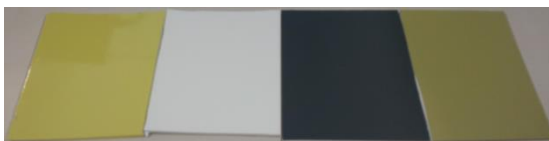


Figura 18 – Placas de PVC com os revestimentos orgânicos P1, A1, P2 e A2 (da esquerda para a direita), respectivamente.

O objetivo desta análise foi estudar o poder de penetração dos produtos decapantes alternativos nos diversos revestimentos orgânicos de primário (P1 e P2) e de tinta de acabamento (A1 e A2).

2.5.2. Eficiência de remoção química dos revestimentos orgânicos

2.5.2.1. Remoção química de revestimentos orgânicos em condições controladas

Para os ensaios em condições controladas, construiu-se uma câmara com temperatura e humidade relativa controlada com o objetivo de estudar a diferentes temperaturas a remoção química dos esquemas de pintura preparados (Figura 19).



Figura 19 – Imagens da câmara de vidro construída para ensaios em condições controladas

Este protótipo, é composto por uma dupla câmara de vidro com tampa de material acrílico *perspex* e com circulação de água entre câmaras proveniente do banho termostático/criostático, permitindo regular a temperatura dentro da câmara (Figura 20).



Figura 20 – Imagem da montagem com a câmara de vidro, o banho termostático/criostático e o sistema de humidificação/secagem na hote do laboratório.

Para o controlo da humidade, construiu-se um sistema de humidificação/secagem, usando água destilada e sílica gel em frascos lavadores de gases com torneiras independentes para regular o fluxo de ar em cada um deles, uma bomba de ar e uma serpentina de metal aço inox inserida entre paredes com água da câmara. Desta forma conseguia-se um fluxo contínuo de ar dentro do espaço de ensaio sendo este introduzido à temperatura do fluido termostático e com a humidade desejada. Para medir a temperatura e a humidade relativa dentro da câmara de vidro utilizou-se um termómetro/higrómetro digital com sonda que permite medir no intervalo de temperatura entre 0 °C a 70 °C e de humidade entre 20% a 99%.

Para os ensaios em condições controladas, utilizaram-se os substratos de alumínio (liga 2024-T3) 10 x 10 cm² preparados com os quatro esquemas de pintura (consultar Tabela 3). Os substratos pintados foram limpos com um pano húmido em metiletilcetona e de seguida colocaram-se seis anilhas de alumínio em cima da tinta usando uma pinça metálica (Figura 21). O substrato preparado foi colocado dentro da câmara de ensaios regulada à temperatura e humidade definida, colocando-o em cima de um suporte de alumínio (Figura 21).

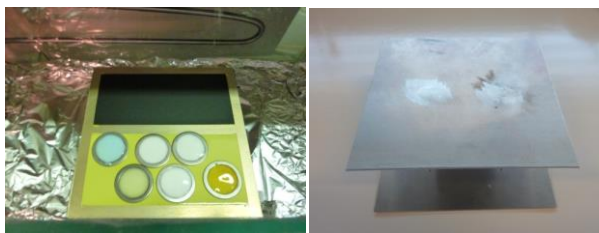


Figura 21 - Imagens do provete com as amostras aplicadas no interior da câmara de ensaios (à esquerda) e do suporte metálico (à direita).

Aguardou-se cerca de 10 a 15 minutos, para a temperatura do substrato ficar à temperatura da câmara. Registou-se a temperatura e humidade relativa, e depois aplicaram-se as amostras de decapantes D0, D1, D2, D3, D4 e D5 no interior da área delimitada por cada anilha, registando a hora de aplicação. Para os esquemas de “Primário 1” e “Primário 2”, fizeram-se ensaios de uma hora e para os esquemas de “Pintura 1” e “Pintura 2” fizeram-se ensaios de duas horas. Durante os ensaios, foi-se registando o tempo que cada amostra de produto decapante demorou a levantar o sistema de pintura”. No fim de cada ensaio, removeram-se as anilhas e raspou-se os resíduos de decapante e de tinta para uma lata de alumínio, usando uma espátula de plástico.

2.5.2.2. Remoção química de revestimentos orgânicos em condições ambientais

Para os ensaios em condições ambientais, utilizaram-se os provetes de alumínio (liga 2024-T3) 62 x 44 cm² preparados com os esquemas de pintura: “Pintura 1”, “Pintura 2”, “Repintura 1” e “Repintura 2” (consultar Tabela 4 e Tabela 6). Estes provetes foram isolados com fita de alumínio de modo a dividir o substrato em seis colunas para cada amostra de decapante e nove linhas para nove replicados de cada amostra de decapante com áreas de tinta de cerca de 4 x 4 cm² (Figura 22).

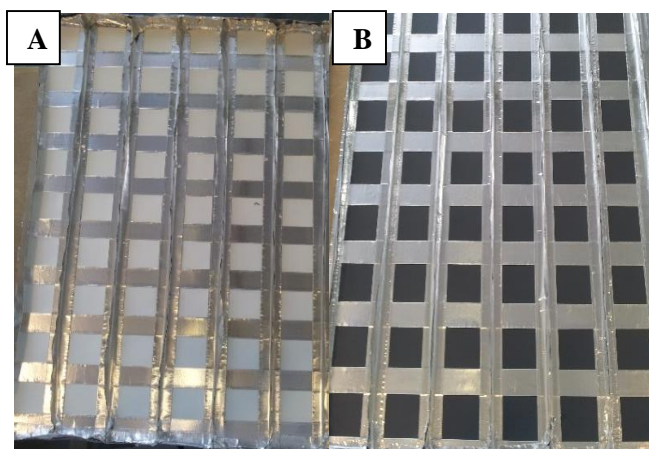


Figura 22 – Imagens dos provetes de alumínio com os esquemas de “Pintura 1” (à esquerda) e “Pintura 2” (à direita) isolados

Desengorduraram-se as áreas delimitadas de tinta usando um pano húmido em metiletilcetona e de seguida aplicaram-se as amostras de decapante (D0, D1, D2, D3, D4, D5) em cada linha usando uma espátula de madeira. A temperatura exterior e a humidade relativa foram registados ao longo de cada ensaio, num termohigrógrafo (Friedrichs, modelo 9700) calibrado que regista variações de temperatura entre -20 a +40 °C e variações de humidade entre 0 a 100 % (Figura 23).

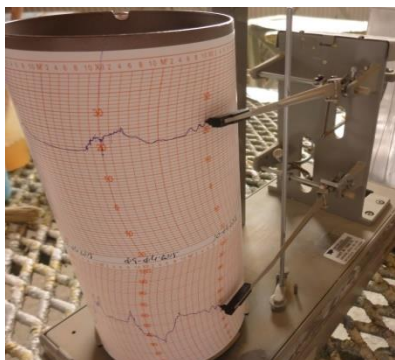


Figura 23 – Termohigrógrafo

Registou-se a hora de aplicação das amostras e acompanhou-se o ensaio em intervalos de tempo de 30 minutos, registando o tempo que cada decapante demorou a remover o sistema de pintura. Aplicou-se ainda, uma nova camada de decapante após quatro horas sem apresentar algum levantamento do sistema de pintura.

2.5.3. Qualificação de produtos decapantes - Teste de corrosão por imersão total

O teste de corrosão foi realizado com base na norma ASTM-F483 (*Standard Test Method for Total Immersion Corrosion Test for Aircraft Maintenance Chemicals*) e com base na especificação militar MIL-TT-R-2918A (*Remover, Paint, No Hazardous Air Pollutants*). De acordo com a norma e a especificação, o teste de corrosão deve ser feito, utilizando quatro substratos, do mesmo material, na qual um serve de controlo. Os restantes três provetes devem ser imersos durante 24 horas e seguidamente 168 horas num

copo com o produto químico a testar. A montagem utilizada para realizar este teste foi a seguinte (Figura 24).

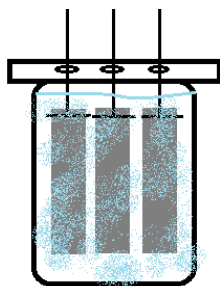


Figura 24 – Esquema de montagem para o teste de corrosão de imersão total

Para a preparação dos substratos, a referida especificação militar indica utilizar os seguintes solventes: acetona e 2-propanol. Os substratos (dimensões 2,5 x 10 cm²) utilizados foram chapas de aço (liga 1020, cumpre a especificação militar SAE-AMS 5046) tratadas superficialmente com cádmio (de acordo com a especificação de material aeronáutico AMS-QQ-P-416 Tipo I e Classe 3), previamente preparadas pela área de tratamentos de superfície da OGMA (Figura 25). Este tipo de liga metálica, encontra-se presente na superfície exterior das Aeronaves Militares, especialmente em parafusos e rebites revestidos com tratamento de cádmio, os quais derivados do seu tratamento de protecção não necessitam de isolamento para aplicação do despintor.

Estes quatro substratos foram preparados mergulhando em acetona e depois em 2-propanol, utilizando uma pinça metálica envolta com fita de teflon. De seguida, os substratos foram secos em fluxo de azoto e depois determinou-se a massa de cada um, numa balança digital. Com os substratos preparados, colocou-se um fio de nylon em cada provete, e prendeu-se à tampa utilizando cliques para fixar. Adicionou-se cerca de 0,6 L do produto decapante em teste (D2) e deixou-se os provetes imersos durante cerca de 24 horas.

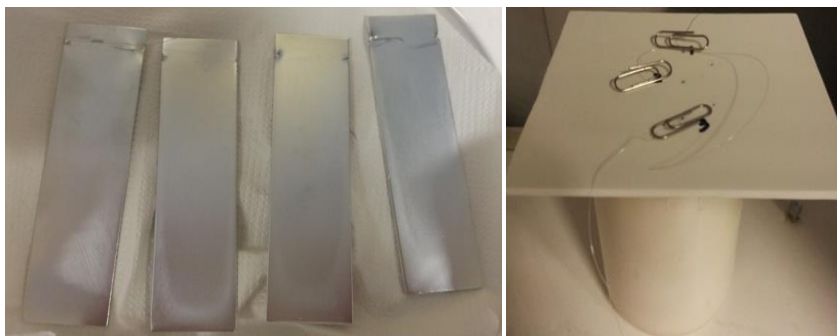


Figura 25 – Imagens dos substratos de aço cadmiados (à esquerda) e da montagem do teste de corrosão (à direita)

Após esse tempo de imersão, os substratos foram removidos e lavados em água quente (aproximadamente 65 °C) e de seguida em água destilada à temperatura ambiente. Depois lavou-se em acetona e secou-se em azoto. Pesou-se cada provete, incluindo o provete de controlo, e analisou-se cada substrato num Microscópio Ótico. De seguida, os provetes foram limpos com acetona e secos em azoto, e depois colocou-se de novo os provetes imersos no produto decapante até perfazer 168 horas. Repetiram-se os mesmos passos realizados após as 24 horas de imersão para análise das amostras.

Para analisar a corrosão após a imersão, as amostras foram caracterizadas por análise da molhabilidade, realizando o mesmo procedimento descrito no parágrafo 2.4.1, e por Microscopia Ótica. Para a análise por Microscopia, uma das três chapas que foram imersas (proвете 3) e a chapa de controlo (proвете 4) foram cortadas, montadas num suporte com massa epóxi moldável e deixou-se secar durante 24 horas. (Figura 26) Com o suporte já seco, lixou-se a zona de corte com lixas abrasivas de SiC de tamanho de grão sucessivamente mais fino (grão 180, 500 e 1200) e depois fez-se um polimento com alumina de 5, 1 e 0.3 μm . Depois do polimento, fez-se um *etching* ou ataque químico com uma solução de cloreto de ferro (FeCl_3) e lavou-se com água millipore.

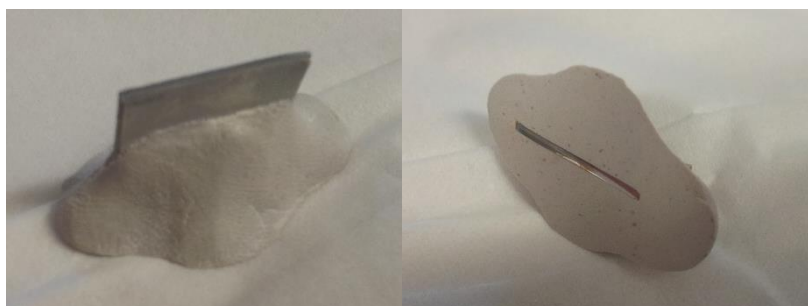


Figura 26 – Imagens do provete de aço cadmiado montado num suporte de epóxi (fotografia à direita – após lixar, polir e ataque químico)

2.5.4. Qualificação de produtos decapantes – Análise do pH

O pH das amostras de decapantes foi determinado utilizando um medidor de pH (micro pH 2002 do fabricante CRISON) e ainda dois testes de papel indicador de pH (fabricante MACHEREY-NAGEL) (Figura 27). O medidor de pH foi calibrado antes de cada utilização usando dois padrões de calibração, de pH igual a 4 e 7, e lavou-se o eletrodo com água destilada após cada leitura. Para determinar o pH com os testes de papel de indicador de pH, mergulhou-se as tiras de papel na amostra e comparou-se a cor obtida com a escala apresentada na caixa do teste.



Figura 27 – Testes de papel indicador de pH

3. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

A remoção química de revestimentos orgânicos aplicados na superfície metálica do exterior de aeronaves militares requer selecionar um produto decapante qualificado por uma especificação militar para este tipo de produtos ou que estejam referenciados no capítulo 2.6 *CHEMICAL REMOVERS* do Manual Técnico T.O. 1-1-8 de Aplicação e Remoção de Revestimentos Orgânicos.

Atualmente, a empresa OGMA utiliza um produto convencional, à base de diclorometano (D0) e que ainda se encontra referenciado na lista de decapantes autorizados do capítulo 2.6.1.2 *Non-Phenolic/Non-Cresylic Type Removers* do Manual Técnico T.O. 1-1-8. Apesar de ainda estar autorizado, o diclorometano é hoje identificado como suspeito de ser carcinogénico e como poluente perigoso (*HAP, hazardous air pollutants*). As alternativas a este produto são os produtos decapantes à base de álcool benzílico, referenciados como decapantes “amigos do ambiente” no capítulo 2.6.3 *Removers for Environmental Compliance* do Manual Técnico T.O. 1-1-8 de Aplicação e Remoção de Revestimentos Orgânicos. Para encontrar uma alternativa ao produto convencional solicitaram-se aos fornecedores amostras de produtos à base de álcool benzílico referenciados no capítulo 2.6.3.1 *Removers for epoxy/polyurethane primer and polyurethane topcoats*. (Tabela 7)

Tabela 7 – Amostras de produtos decapantes alternativos facultadas pelos fabricantes

Produto Decapante	Composto Base	Qualificação/ Especificação Militar
D1	Álcool Benzílico	T.O.1-1-8 TT-R-2918A Tipo I & II QPL - TT-R-2918A Tipo I
D2	Álcool Benzílico e Peróxido de Hidrogénio	(1)
D3	Álcool Benzílico	T.O.1-1-8 MIL-81294 D Tipo I & II Classe 2 A
D4	Álcool Benzílico	T.O.1-1-8 QPL - TT-R-2918A Tipo I MIL-R-81294D ASTM F519 TIPO 1A
D5	Álcool Benzílico	T.O. 1 -1-8 MIL-R-81294D Tipo I & II

(1) Novo produto decapante do fabricante ainda sem qualificação.

Para testar a capacidade remoção das amostras recebidas, prepararam-se esquemas de pintura em provetes de alumínio (liga 2024-T3) de modo a representar a superfície de

uma aeronave militar. A “Pintura 1” é composta por um tratamento de superfície (tratamento de cromatação, TC) à base de cromatos, uma camada de primário de base epóxi (P1) e uma tinta de acabamento à base de poliuretano (A1). O esquema de “Pintura 2” é composto por um pré-primário (PP) à base de cromatos, uma camada de primário de base poliuretano modificado com resina epóxi (P2) e uma tinta de acabamento de base poliuretano (A2). A preparação dos provetes e a aplicação dos revestimentos orgânicos está descrita na parte experimental (2.2 e 2.3).

3.1. Caracterização dos Revestimentos Orgânicos

3.1.1. Análise da molhabilidade dos revestimentos orgânicos

A molhabilidade dos revestimentos orgânicos usados para preparar os esquemas de pintura, e do substrato de alumínio (liga 2024-T3) foi determinada por Goniometria de Ângulo de Contacto, que permite obter informação sobre a hidrofilicidade ou hidrofobicidade de qualquer substrato através da medida do ângulo de contacto da gota com a superfície sólida. Para calcular o ângulo de contacto (θ) utilizou-se o método de Young ou método da gota sêssil utilizando o software *Drop Shape Analysis (DSA)*. Este método considera o equilíbrio de forças de interação entre as diversas interfaces sólido-líquido (γ^{sl}), líquido-vapor (γ^{lv}) e sólido-vapor (γ^{sv}) do sistema.

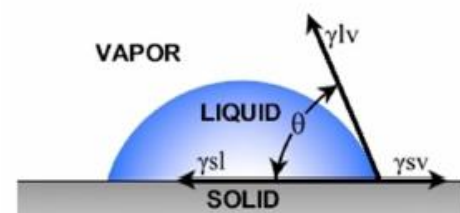


Figura 28 – Interfaces no ângulo de contacto

$$\gamma^{sv} = \gamma^{sl} + \gamma^{lv} \cos \theta \quad [1]$$

Como mostra a Figura 28, quanto menor o ângulo de contacto, mais hidrofílica será a superfície (no caso de ser usar água como elemento líquido) e, portanto, maior será a sua molhabilidade.

O gráfico de barras da Figura 29, foi obtido a partir dos valores e das imagens do ângulo de contacto determinados que estão apresentados no subcapítulo C dos anexos. As barras representam a média dos ângulos de contacto para o substrato de alumínio (liga 2024-T3) e para os revestimentos orgânicos usados para preparar os esquemas de “Pintura 1” e “Pintura 2” (TC, P1, A1, PP, P2, A2). Observa-se que o alumínio sem qualquer tratamento de superfície é mais hidrofílico que os revestimentos, apresentando um ângulo de contacto de cerca de 52 °. Com os tratamentos de superfície (TC e PP) aplicados no alumínio houve uma alteração das propriedades da superfície que passou a ser

hidrofóbica, devido à presença de um filme de cromatos. No caso dos revestimentos orgânicos (P1, P2, A1 e A2), estes apresentam propriedades bastante semelhantes, de características hidrofóbicas, o que se deve à sua composição de baixa polaridade, maioritariamente à base de carbono e hidrogénio. Em relação ao esquema de “Pintura 1”, verifica-se que o tratamento de superfície (TC) é mais hidrofóbico que o primário (P1) e a tinta de acabamento (A1), o que se pode dever à interação das moléculas de água com os hidrogénios do polímero. No caso do esquema de “Pintura 2”, os revestimentos primário (P2) e tinta de acabamento (A2) são ligeiramente mais hidrofóbicas, ambas à base de poliuretano, que os revestimentos do esquema de “Pintura 1”, pois deve-se a diferenças da composição das tintas.

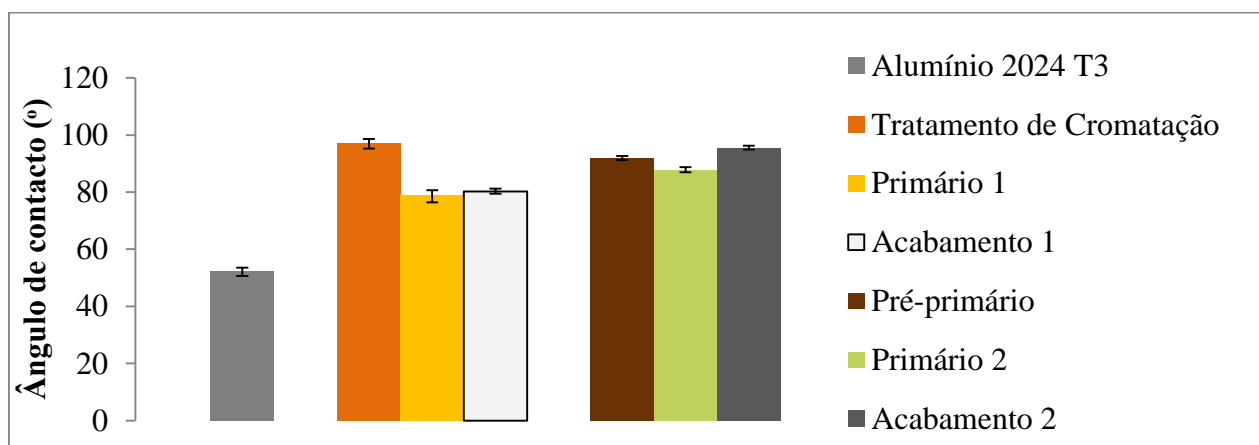


Figura 29 – Gráfico de barras com os ângulos de contacto do substrato alumínio (à esquerda) e dos revestimentos dos esquemas de “Pintura 1” e Pintura 2” (à direita)

3.1.2. Análise morfológica e microestrutural dos revestimentos orgânicos por microscopia ótica e por SEM

As imagens apresentadas na Figura 30, Figura 31 e Figura 32, foram capturadas usando um Microscópio Ótico. Esta técnica permite obter informação sobre a espessura e a morfologia dos revestimentos orgânicos. As imagens da Figura 30, mostram a superfície do alumínio (liga 2024-T3) sem qualquer tratamento e com tratamento de superfície (TC e PP). Pode observar-se que o alumínio sem qualquer tratamento apresenta uma superfície metálica homogénea e com os tratamentos de superfície (TC e PP) verifica-se uma alteração da morfologia do metal, o que indica que o alumínio ficou coberto por uma camada protetora de cromatos. Pode-se ainda observar que a proteção conferida pelo tratamento de cromatação aparenta ser uma camada mais fina, pois conseguem-se ver os sulcos do alumínio, ao contrário da proteção conferida pelo revestimento pré-primário

que apresenta ser uma camada com maior espessura, pois é um revestimento aplicado por pulverização e não por mera imersão como o tratamento de cromatação.

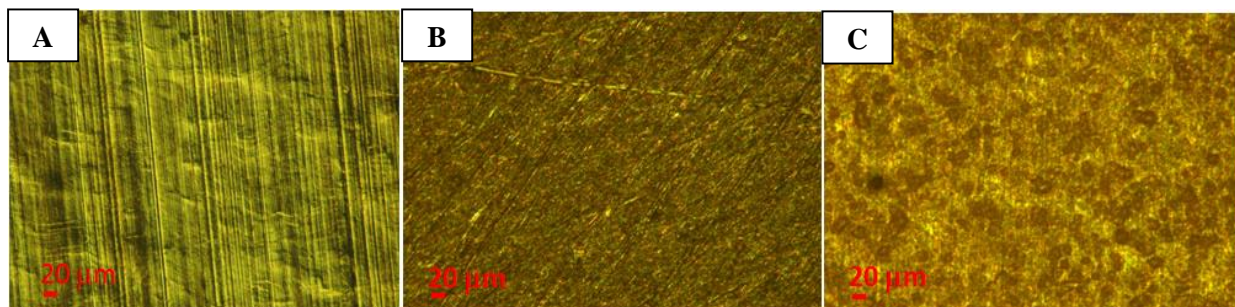


Figura 30 – Imagens da Microscopia Ótica do Al 2024-T3 sem tratamento (A) e com tratamentos de superfície: B – tratamento de cromatação (TC), C – pré-primário (PP).

As imagens da Figura 31, mostram as superfícies dos revestimentos orgânicos (P1, P2, A1 e A2) usados para preparar os esquemas de pintura e pode-se observar que os revestimentos orgânicos apresentam uma morfologia rugosa semelhante ao do pré-primário, mas distinta do tratamento de cromatação. Nota-se ainda que os revestimentos primários aparentam ser mais porosos que os revestimentos de tinta de acabamento.

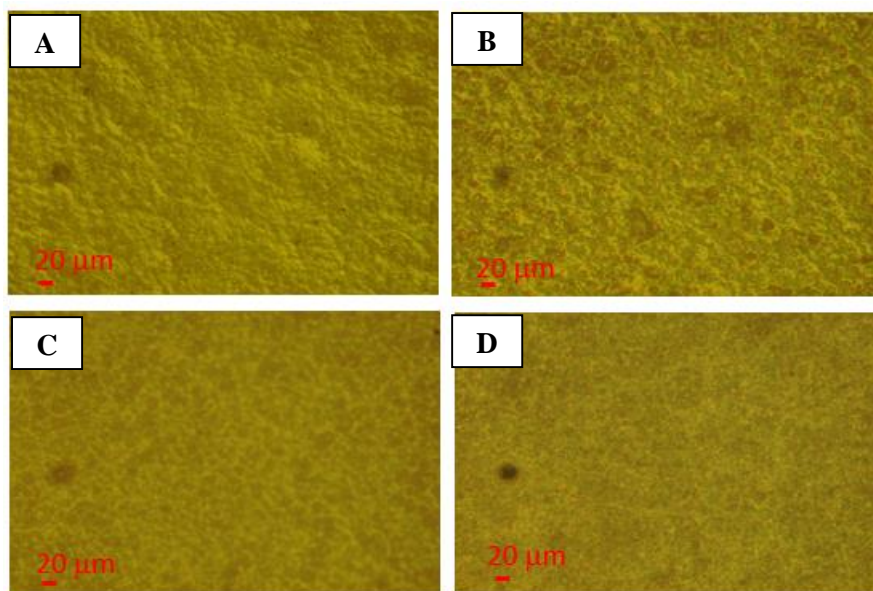


Figura 31 – Imagens da Microscopia Ótica dos revestimentos orgânicos: A- primário (P1), B – primário (P2), C – acabamento (A1) e D- acabamento (A2).

Nas imagens da Figura 32 vemos a seção transversal dos esquemas de “Pintura 1” e “Pintura 2”, com uma camada de pré-primário (apenas para a “Pintura 2”) e primário e duas camadas de tinta de acabamento. Nas imagens do esquema de “Pintura 1”, confirma-

se que a camada de cromatos do tratamento de cromatação não é visível por ser uma camada muito fina com uma espessura inferior a 2 μm . Enquanto nas imagens do esquema de “Pintura 2”, consegue-se observar a camada do pré-primário (PP) que tem cerca de 5 a 10 μm de espessura, de acordo com a escala das imagens. Observa-se ainda que a camada da tinta de acabamento é um pouco maior que a camada do primário em ambos os esquemas. Pela escala das imagens, os esquemas de “Pintura 1” e “Pintura 2” apresentam uma espessura total de cerca 130 a 140 μm e 60 a 65 μm , respetivamente.

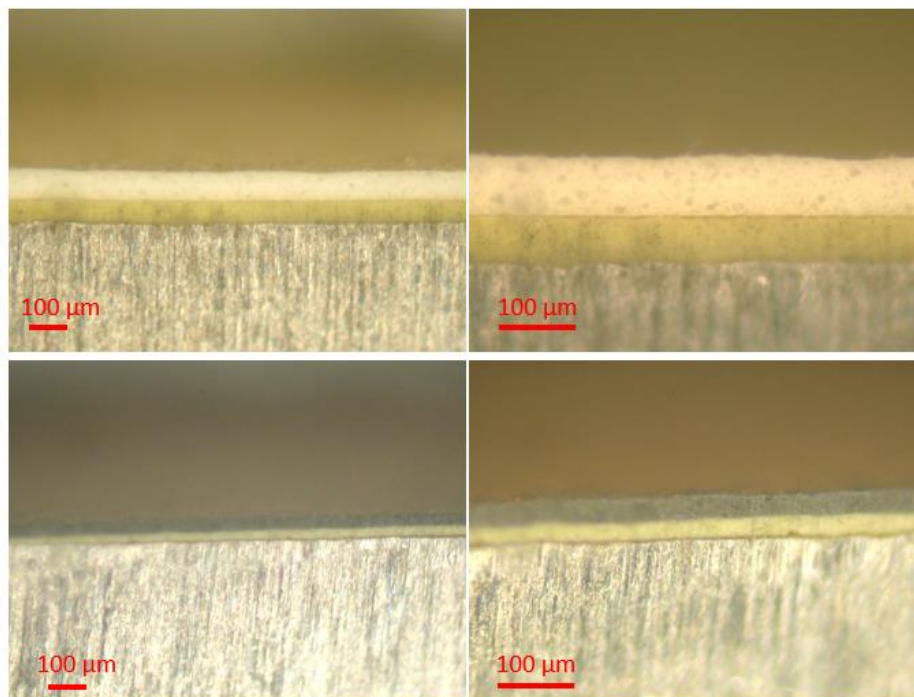


Figura 32 – Imagens da Microscopia Ótica da seção transversal das amostras com os esquemas de “Pintura 1” (em cima) e “Pintura 2” (em baixo) com ampliações diferentes.

As imagens apresentadas nas Figura 33, Figura 34, Figura 35, Figura 36 e Figura 37, foram capturadas por um Microscópio Eletrónico de Varrimento (SEM), depois de metalizar as amostras com um revestimento fino de ouro para as tornar condutoras. Esta técnica de caracterização permite obter informação sobre a espessura, a morfologia e a microestrutura dos revestimentos orgânicos com maior ampliação que a Microscopia Ótica. Nas imagens da Figura 33, vemos a secção transversal do esquema de “Pintura 1” conseguindo-se distinguir duas camadas com morfologias diferentes, nomeadamente a camada do primário e a camada da tinta de acabamento. Esta diferença deve-se à composição dos revestimentos orgânicos, na qual o primário é de base epóxi e a tinta de acabamento é de base poliuretano. Usando a escala apresentada nas imagens pode-se determinar a espessura do esquema de pintura que é aproximadamente 150 a 160 μm .

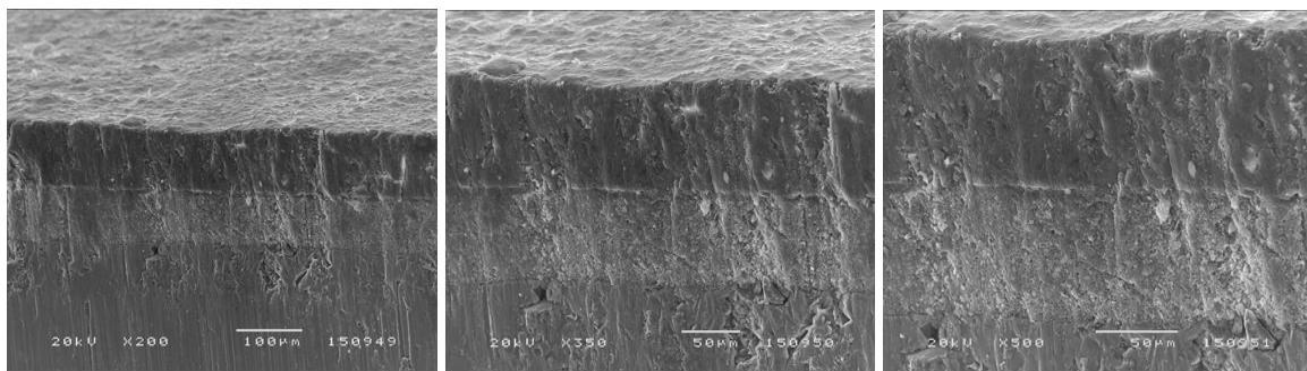


Figura 33 – Imagens SEM da seção transversal da amostra com o esquema de “Pintura 1”, mesma área com ampliações diferentes.

Nas imagens da Figura 34, consegue-se observar melhor a diferença de morfologia dos dois revestimentos orgânicos do esquema de “Pintura 1”, podendo se verificar que o primário aplicado é mais poroso que a tinta de acabamento.

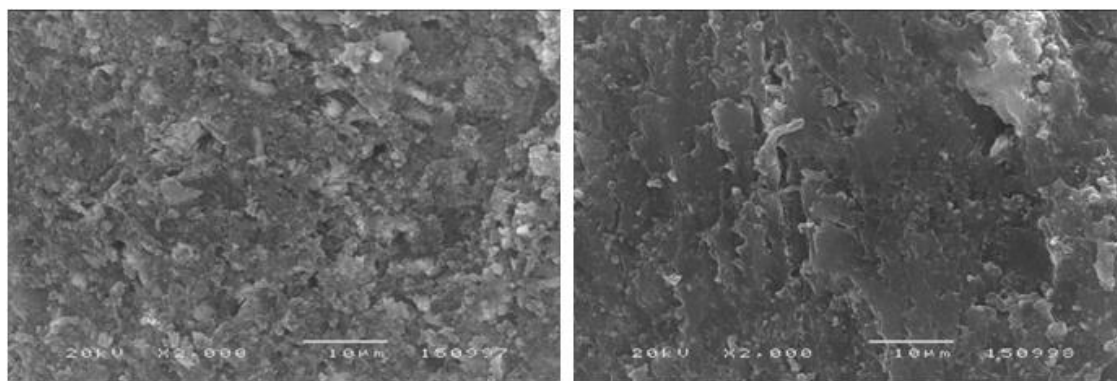


Figura 34 – Imagens SEM da camada do primário (à esquerda) e da camada do acabamento (à direita) do esquema de “Pintura 1”, com a mesma ampliação.

Nas imagens da Figura 35, vemos a seção transversal do esquema de “Pintura 2” e ao contrário do esquema de “Pintura 1”, não se consegue distinguir os revestimentos aplicados. Usando a escala apresentada nas imagens pode-se determinar a espessura do esquema de pintura que é aproximadamente 65 a 70 µm.

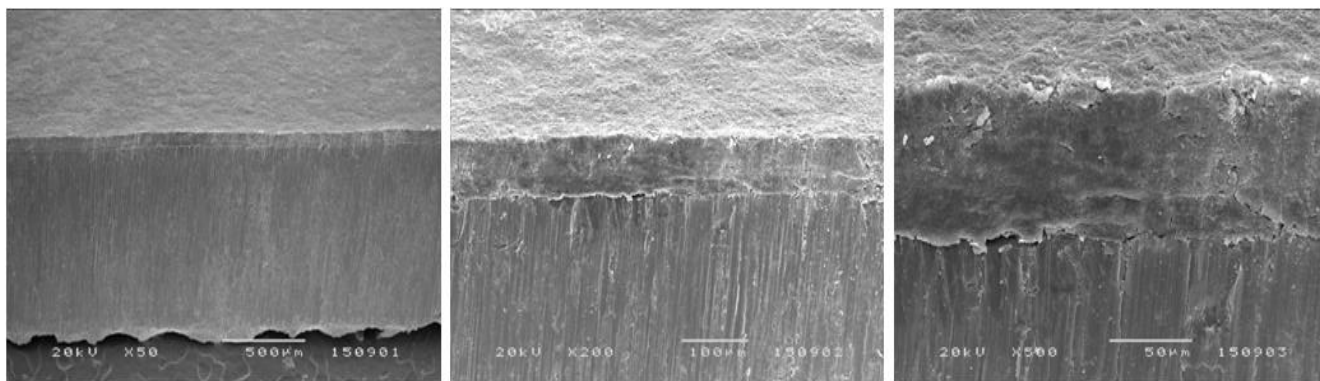


Figura 35 – Imagens SEM da seção transversal da amostra com o esquema de “Pintura 2”, mesma área com ampliações diferentes.

Nas imagens da Figura 36, são apresentadas as zonas inferior e superior do esquema de “Pintura 2”, não se conseguindo distinguir, diferenças entre elas. Tal dever-se-á ao facto dos revestimentos orgânicos primário e tinta de acabamento apresentarem uma morfologia semelhante, sendo ambos à base de poliuretano.

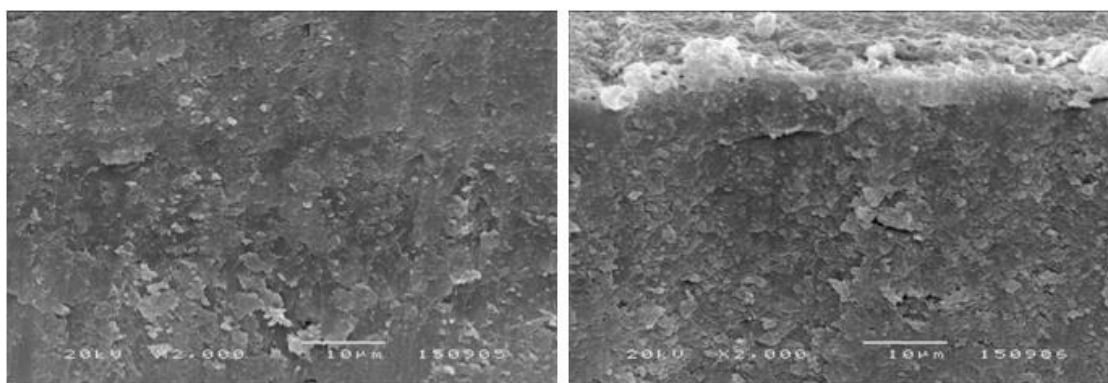


Figura 36 – Imagens SEM da parte inferior (à esquerda) e superior (à direita) do esquema de “Pintura 2”, com a mesma ampliação.

As imagens apresentadas na Figura 37, foram obtidas utilizando o SEM com um detetor de eletrões retrodifundidos (SEM-ER). Este tipo de detecção apresenta uma sensibilidade à composição química da amostra pois trata-se da identificação de eletrões provenientes da amostra com energia cinética semelhante à incidente. Isso acontece na sequência de colisões elásticas do feixe incidente com os átomos da amostra sendo que átomos maiores (com maior número atómico) têm maior probabilidade de refletir elasticamente os eletrões, criando assim imagens mais brilhantes. Na imagem da Figura 37, relativa ao esquema de “Pintura 1”, observa-se que os revestimentos orgânicos de primário e tinta de acabamento têm composição química diferente, pois a camada de acabamento apresenta uma cor mais escura que a camada do primário. Observa-se ainda que a camada do

primário apresenta diversos pontos brancos, que pode ser o pigmento amarelo do primário. Em oposição, na imagem relativa ao esquema de “Pintura 2”, não se observa qualquer diferença entre os revestimentos orgânicos em termos de composição química. Com base na escala das imagens, pode-se verificar que os esquemas de “Pintura 1” e “Pintura 2” têm uma espessura total de cerca de 150 a 160 μm e 65 a 70 μm , respetivamente.

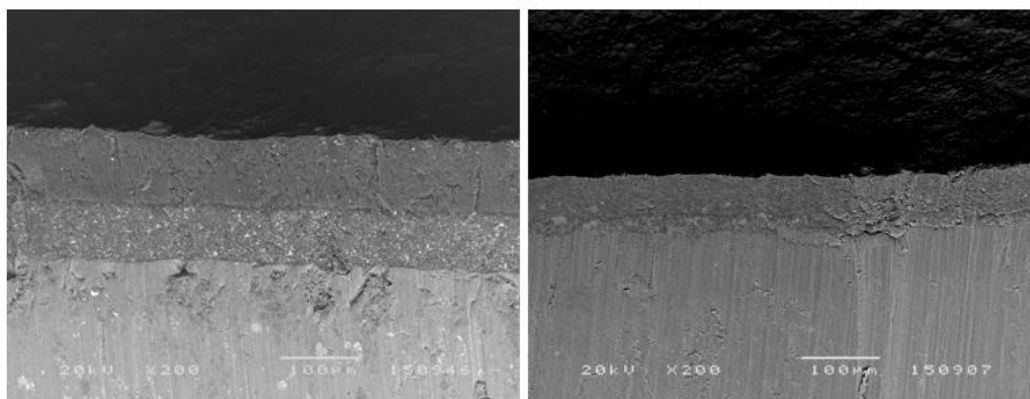


Figura 37 – Imagens SEM-ER dos esquemas da “Pintura 1” (à esquerda) e “Pintura 2” (à direita), com a mesma ampliação.

3.2. Caracterização dos Produtos Decapantes

3.2.1. Análise da molhabilidade dos produtos decapantes alternativos

A análise da molhabilidade permite fornecer informação sobre a interação entre o produto e o revestimento através da análise da variação do ângulo de contacto da gota num curto periodo de tempo. A Figura 38, apresenta a molhabilidade dos produtos decapantes alternativos (D1, D2, D3, D4, D5) nos quatro revestimentos orgânicos (P1, P2, A1 e A2) usados para preparar os esquemas de “Pintura 1” e “Pintura 2”. A molhabilidade foi determinada Goniometria de Ângulo de Contacto de uma gota do decapante com a superfície em análise. A Figura 38, representa graficamente os valores de ângulos de contacto determinados nos tempos: 0, 0,5, 1, 3, 5, 10 e 15 minutos, para cada revestimento. As imagens obtidas dos ângulo de contacto dos tempos $t = 0 \text{ min}$ e $t = 15 \text{ min}$ estão no subcapítulo C dos anexos.

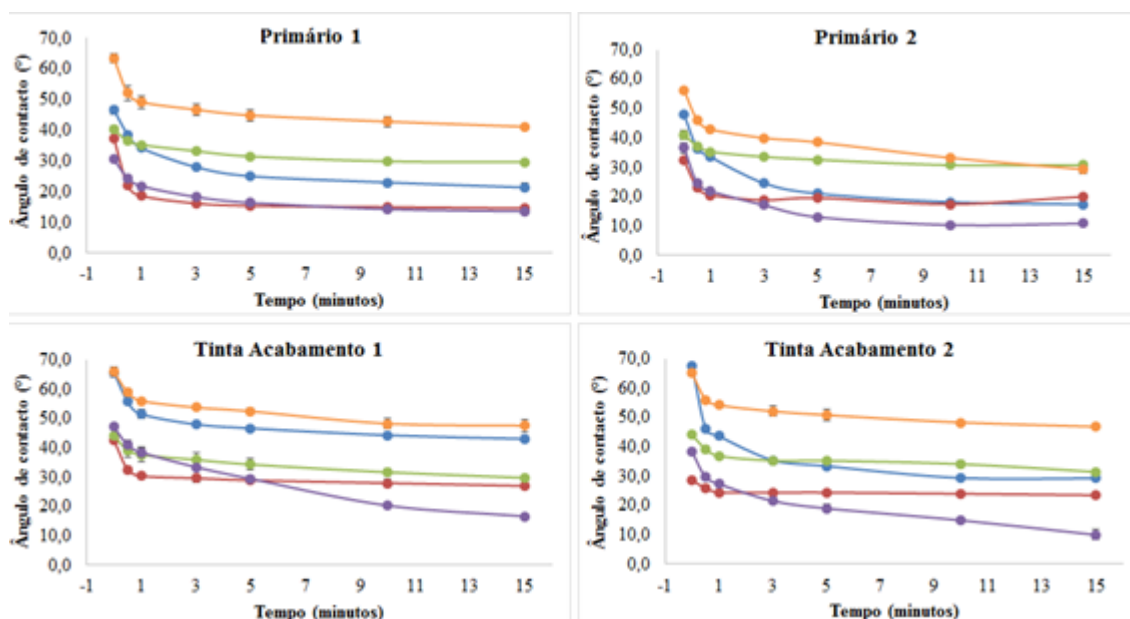


Figura 38 - Representação gráfica da variação do ângulo de contacto de cada decapante alternativo entre $t=0$ min e $t=15$ min para cada revestimento orgânicos. (— D1 — D2 — D3 — D4 — D5)

Em todos os casos assiste-se a um espalhamento da gota ao longo do tempo, que se traduz numa diminuição do ângulo de contacto, refletindo um aumento da interação da gota com o revestimento que culmina com a sua penetração.

Analisando as curvas do gráfico do Primário 1, observa-se que com os produtos D2 e D5 o espalhamento do decapante é muito rápido ocorrendo principalmente no primeiro minuto, enquanto que os produtos D1 e D4 necessitam de mais tempo para uma variação semelhante de ângulo de contacto, na ordem de três minutos. No caso do produto D3 verifica-se uma pequena variação do ângulo ao fim de 15 minutos, pelo que este demonstra ter uma fraca interação com o primário.

No gráfico do Primário 2, verificamos que ao primeiro minuto, os produtos D1, D2 e D4 apresentam uma maior interação com o revestimento em comparação com os outros produtos, pois apresentam uma descida acentuada do ângulo de contacto. No entanto, ao fim de 3 minutos, observa-se que a curva do D2 estabiliza e as curvas do D1 e D4 continuam a descer para ângulos mais baixos. Para os produtos D3 e D5, observa-se que ao fim de 5 minutos, o D5 começa a interagir com o revestimento, enquanto a curva do D3 estabiliza, mostrando ter uma fraca interação com o revestimento.

No gráfico da Tinta de Acabamento 1, observa-se que ao primeiro minuto, os produtos D1 e D2 apresentam uma maior interação em comparação com os restantes, mas ao fim dos três minutos o produto D4 começa a interagir com o revestimento, que se vê

pela descida acentuada do ângulo de contacto. A curva do D2, estabiliza ao fim de três minutos, mas a curva do D1 continua a descer.

No gráfico da Tinta de Acabamento 2, observa-se que no primeiro minuto, o produto D1 apresenta uma rápida interação com o revestimento que se vê pela descida acentuada do ângulo de contacto. Mas ao fim de três minutos já se pode observar uma descida acentuada na curva do D4 que estende até os 15 minutos. Observa-se ainda que o D2, D3 e D5 apresentam uma fraca interação com este revestimento, pois apresentam uma pequena variação do ângulo no primeiro minuto, mas que estabiliza logo, exceto o D5 que aos cinco minutos exhibe uma descida pouco acentuada do ângulo de contacto.

Com base nestes gráficos pode-se concluir que os produtos decapantes alternativos D1, D2 e D4 apresentaram maior interação com os revestimentos orgânicos, sendo o D4 aquele que apresenta o maior grau de interação com a superfície (menor ângulo de contacto – maior espalhamento) ainda que a tempos longos de exposição.

3.2.2. Eficiência de remoção química dos revestimentos orgânicos

A eficiência dos produtos decapantes alternativos na remoção de revestimentos orgânicos aplicados em aeronaves militares pode ser avaliada a uma escala piloto e laboratorial, usando provetes de alumínio (liga 2024-T3) com esquemas de pintura preparados que incluem um tratamento de cromatação (TC) ou pré-primário (PP), uma camada de primário (P1 ou P2) e uma tinta de acabamento (A1 e A2). Avaliou-se os cinco produtos decapantes à base de álcool benzílico em condições ambientais, no hangar da pintura da OGMA, e em condições de temperatura e humidade relativa controladas no laboratório de Eletroquímica Interfacial na FCUL. Usou-se o produto convencional (D0) como controlo e referência.

3.2.2.1. Remoção química dos revestimentos orgânicos em condições controladas

Em condições controladas, realizaram-se ensaios numa montagem composta por uma câmara de vidro, banho termostático e humidificador/desumidificador, que permite regular a temperatura e a humidade dentro da câmara (ver montagem na parte experimental na Figura 20). Usaram-se provetes de alumínio (liga 2024-T3) 10 x 10 cm² preparados com os esquemas de pintura: “Primário 1”, “Primário 2”, “Pintura 1” e

“Pintura 2” (ver Figura 12). Realizaram-se ensaios a três temperaturas: 20, 25 e 30°C a umidade relativa controlada a cerca de 50%.

Os gráficos das Figura 39, Figura 40, Figura 41 e Figura 42, apresentam os tempos de remoção dos revestimentos orgânicos para cada temperatura estudada. Observa-se, em todos os gráficos, uma diminuição do tempo de remoção dos revestimentos orgânicos com o aumento da temperatura, o que indica que a temperatura influencia a velocidade de remoção ou de difusão dos solventes do produto. Observa-se ainda que o produto convencional (D0) é o mais eficiente a remover os esquemas de pintura nas três temperaturas estudadas ($t < 30$ minutos), confirmando assim a grande eficiência dos produtos decapantes à base de diclorometano.

O gráfico da Figura 39, apresenta os tempos de remoção do esquema de “Primário 1”. Verifica-se que dentro dos alternativos o mais eficaz a remover foi o produto D2 nas três temperaturas estudadas ($t \leq 30$ minutos). Observa-se ainda que o aumento da temperatura dos 20 °C para os 25 °C, promoveu uma redução significativa no tempo de remoção da “Pintura Primário 1”, enquanto o aumento dos 25 °C para 30 °C não promoveu uma diminuição tão significativa.

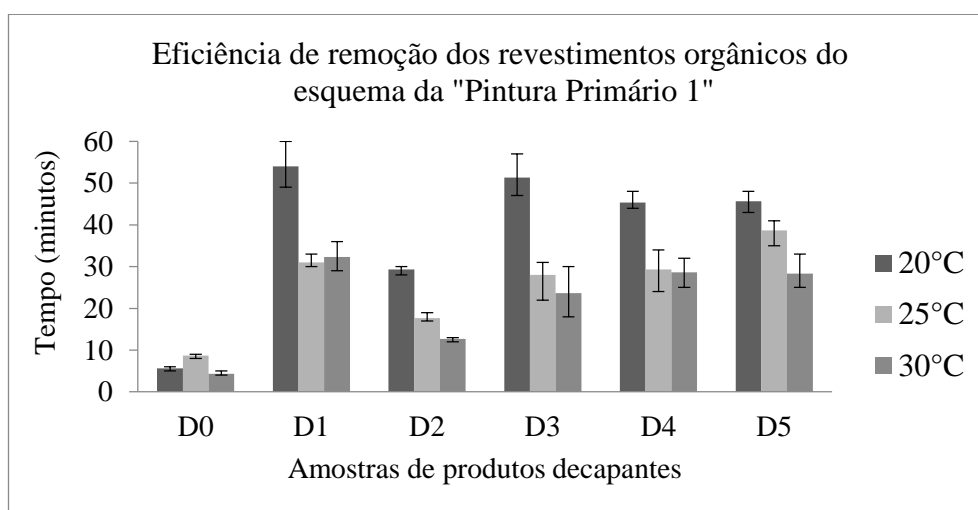


Figura 39 – Tempos de remoção dos revestimentos orgânicos do esquema de “Pintura Primário 1” a temperaturas diferentes e a umidade relativa controlada ($\approx 50\%$)

O gráfico da Figura 40, apresenta os tempos de remoção do esquema de “Primário 2”. Observa-se que os produtos decapantes alternativos não conseguiram remover o primário P2 a 20 °C no tempo de ensaio de uma hora ($t > 60$ minutos), exceto o produto convencional (D0). No entanto, quando se aumenta a temperatura para 25 °C observa-se que os alternativos (D1, D2, D3, D4) reagiram com o primário P2 e

conseguiram removê-lo, exceto o D5. O aumento da temperatura para 30 °C reduziu significativamente o tempo de remoção para os produtos D2 e D4. Dentro dos produtos decapantes alternativos pode-se verificar que os produtos alternativos mais eficientes a remover este revestimento orgânico são o D1, D2 e D4.

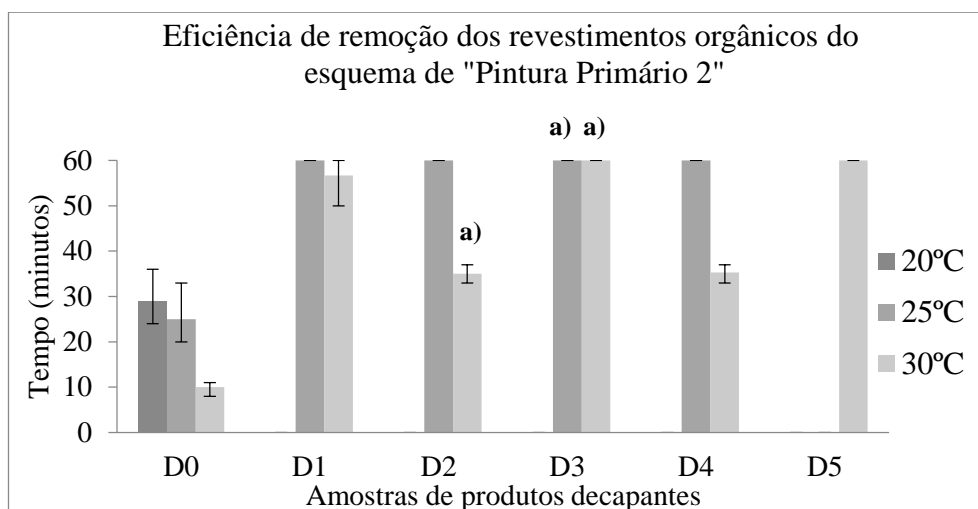


Figura 40- Tempos de remoção dos revestimentos orgânicos do esquema de “Pintura Primário 2” a temperaturas diferentes e a humidade relativa controlada $\approx 50\%$ [a) – Em três ensaios apenas um foi efetivo]

O gráfico da Figura 41, apresenta os tempos de remoção do esquema de “Pintura 1”. Observa-se que dos cinco alternativos apenas os produtos D1 e D4 removeram a “Pintura 1” a 20 °C em menos de duas horas de ensaio ($t \sim 84$ minutos e $t \sim 93$ minutos, respetivamente). Com o aumento da temperatura para 25 °C e 30 °C, observa-se que os restantes alternativos conseguem remover em menos de duas horas. Entre os cinco produtos, pode-se verificar que o D1, D2 e D4, são os mais rápidos a remover todo o esquema de “Pintura 1”.

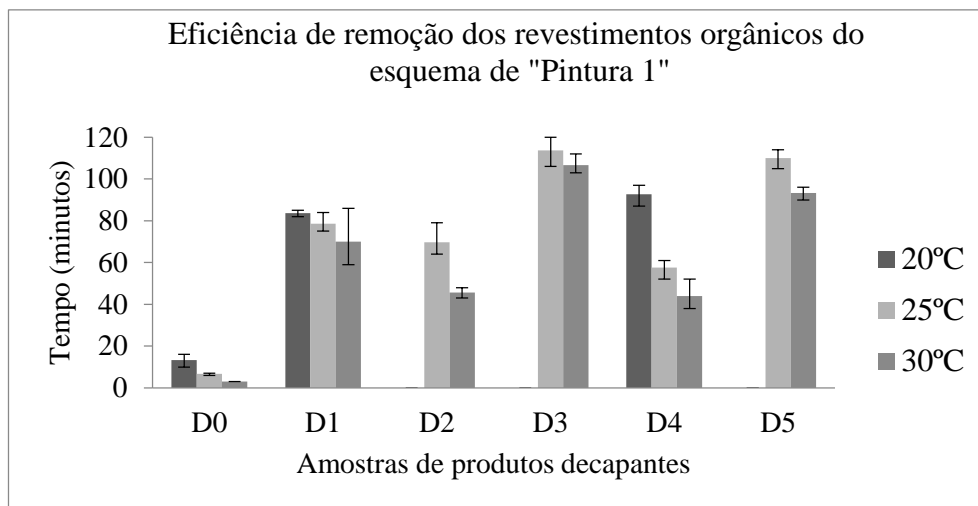


Figura 41 - Tempos de remoção dos revestimentos orgânicos do esquema de “Pintura 1” a temperaturas diferentes e a humidade relativa controlada ($\approx 50\%$)

O gráfico da Figura 42, apresenta os tempos de remoção do esquema de “Pintura 2”. Observa-se que os alternativos apresentam uma dificuldade a remover estes revestimentos orgânicos a 20 °C, pelo que demoram mais que duas horas, exceto o produto convencional D0. Mas a 25 °C, verificou-se que o D1 e D4 conseguiram remover em menos de duas horas de ensaio e a 30 °C verifica-se que o D2 e D3 conseguem remover os revestimentos orgânicos em menos de duas horas. O produto D5 revela ter dificuldade em remover este esquema de pintura, pois não se obteve qualquer resultado, pelo que pode-se concluir que precisa mais tempo, ou seja, mais que duas horas, para remover.

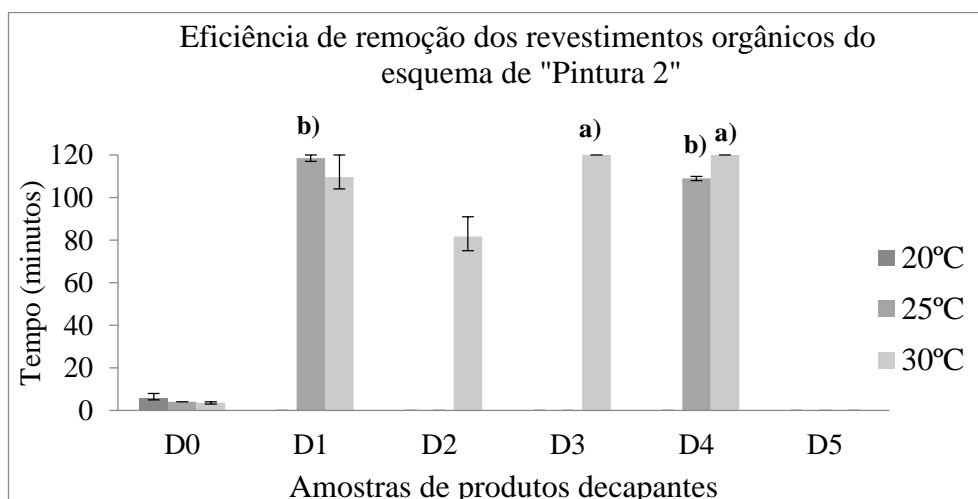


Figura 42- Tempos de remoção dos revestimentos orgânicos do esquema de “Pintura 2” a temperaturas diferentes e a humidade relativa controlada $\approx 50\%$ [a)- Em três ensaios apenas um foi efetivo, b) – Em três ensaios apenas dois foram efetivos]

Com base nestes resultados pode-se concluir que a temperatura ótima de trabalho destes produtos decapantes alternativos é acima dos 20 °C, pois os tempos de remoção para uma temperatura de 25°C foram significativamente reduzidos para todos os esquemas de pintura. Um aumento adicional de 5°C para 30°C não revelou um efeito tão significativo, pelo que se pode concluir que a melhor gama de trabalho para estes produtos está acima dos 20 °C e, pelo menos, perto dos 25 °C.

3.2.2.2. Remoção química dos revestimentos orgânicos em condições ambientais

Em condições ambientais, realizaram-se no total três ensaios em provetes de alumínio (liga 2024-T3) 62 x 44 cm² possuindo os sistemas de pintura da

Tabela 8. O objetivo dos provetes com repintura é efetivamente testar também a eficiência dos produtos decapantes quando sujeitos a espessuras dos revestimentos orgânicos mais elevadas, sendo representativo de casos reais em aeronaves militares.

Tabela 8 – Esquemas de pintura preparados nos provetes de alumínio 62 x 44 cm²

Ensaio	Esquema de pintura	Revestimentos Orgânicos
1.1 e 1.2	Pintura 1	TC + P1 + A1
1.3	Repintura 1	TC + P1 + A1 + Lixagem + P1 + A1
2.1 e 2.2	Pintura 2	PP + P2 + A2
2.3	Repintura 2	PP + P2 + A2 + Lixagem + P2 + A2

Os gráficos das Figura 43 e Figura 44, apresentam os tempos de remoção dos revestimentos orgânicos para cada produto decapante nos três ensaios realizados em condições ambientais. Os tempos de remoção obtidos para cada ensaio estão apresentados no capítulo dos anexos. (Tabela 40 e Tabela 41) A temperatura e a humidade relativa foram registadas usando um termohigrógrafo, apresentando-se as folhas de registo dos três ensaios em anexo (Figura 50, Figura 51 e Figura 52). O número de aplicações de produto realizadas encontra-se em anexo. (Tabela 42)

No gráfico da Figura 43, podemos observar que o produto convencional (D0) removeu facilmente os revestimentos orgânicos do esquema “Pintura 1” (ensaios 1.1 e 1.2) e assim como do esquema “Repintura 1” (ensaio 1.3). Das cinco amostras de produtos decapantes alternativos podemos verificar que os mais eficientes na remoção do “Pintura 1” foram o D1, D2 e D4, enquanto o D3 e D5 demoraram 7 horas a remover no primeiro ensaio (1.1)

e mais que 7 horas no segundo ensaio (1.2). No caso de Repintura 1, o D2 foi o mais eficiente a remover ($t \approx 6$ horas), enquanto o D1 e D4 demoraram mais tempo a remover ($t > 7$ horas), tendo-se deixado para o dia seguinte e após deixar uma noite, os produtos D1 e D4 removeram. Contudo é necessário referir que, ao contrário dos restantes ensaios, a temperatura a que decorreram os testes de remoção dos esquemas de repintura nunca excedeu os 23°C (ver Figura 52 nos anexos) o que, como já discutido anteriormente, contribui negativamente para - o aumento da celeridade do processo de remoção.

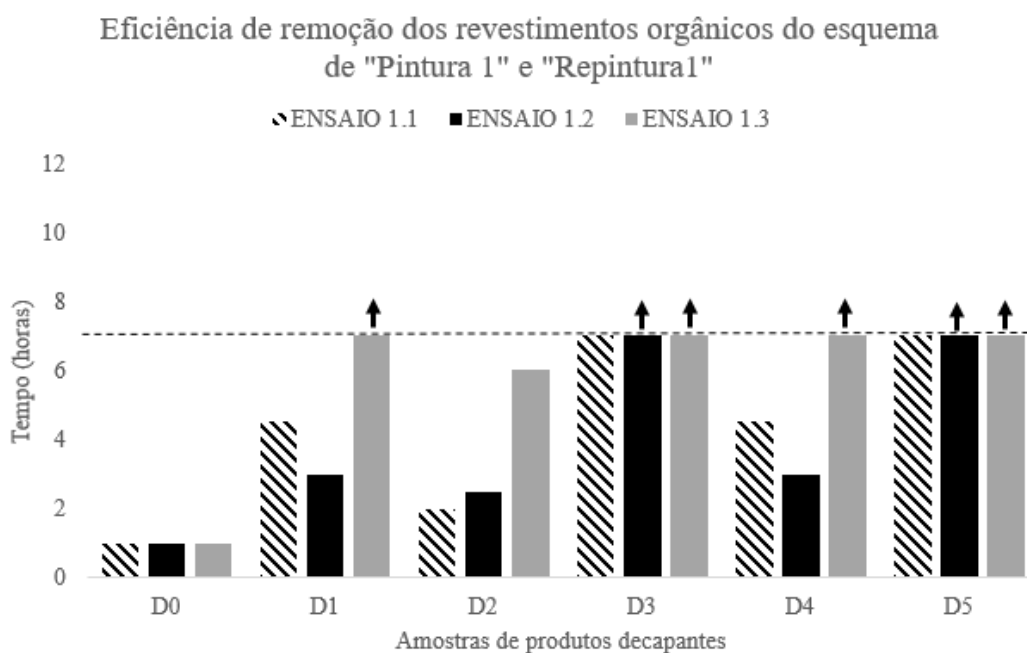


Figura 43 – Representação gráfica dos tempos de remoção dos esquemas de “Pintura 1” (ensaio 1.1 e 1.2) e de “Repintura 1” (ensaio 1.3) em condições ambientais (---- 7 horas, ↑ > 7 horas)

No gráfico da Figura 44, podemos observar que o produto convencional (D0) removeu com mais dificuldade os revestimentos orgânicos do esquema “Pintura 2” (ensaios 2.1 e 2.2) face ao esquema de “Pintura 1”. No entanto, no caso da “Repintura 2”, o D0 demorou menos tempo a remover com apenas uma aplicação. Este resultado poder-se-á atribuir ao facto da amostra, não ser do mesmo lote dos ensaios anteriores, sendo no entanto revelador da variabilidade dos resultados em situação real de aplicação. Em relação aos produtos decapantes alternativos pode-se observar que o D3 e D5 não conseguiram remover os revestimentos orgânicos nos três ensaios após duas aplicações, deixando a pintura intacta após uma noite em contacto (24 horas). Os produtos mais eficientes foram o D1 e D4, pois observando no gráfico ambos conseguiram remover a

“Pintura 2” base e a “Repintura 2”, em menos de três horas (1 aplicação) e em sete horas (2 aplicações), respectivamente. De salientar uma vez mais que a temperatura ambiente durante os testes de remoção do esquema de repintura nunca excedeu os 23°C.

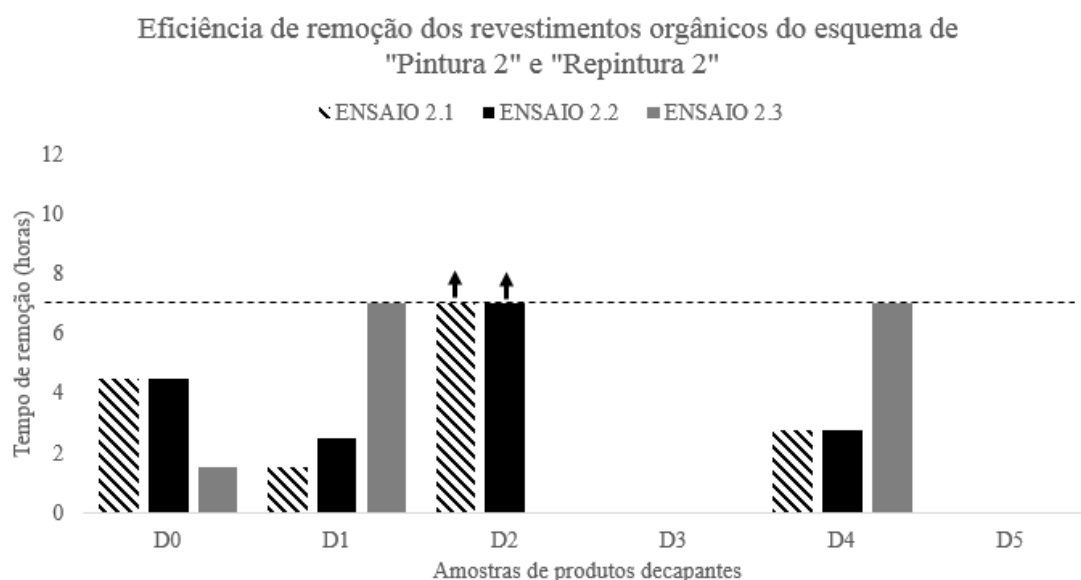


Figura 44- Representação gráfica dos tempos de remoção dos esquemas de “Pintura 2” (ensaio 2.1 e 2.2) e de “Repintura 2” (ensaios 2.3) em condições ambientais (---- 7 horas, ↑ > 7 horas)

Com base nestes resultados verificou-se que quanto maior a espessura do sistema de pintura a remover, maior o tempo de remoção, pois a remoção das “Repintura 1” e “Repintura 2”, evidenciou requerer mais tempo e mais aplicações de produto. Além disso, comprovou-se que os produtos decapantes alternativos mais eficientes foram o D1, D2 e D4, que conseguiram remover os revestimentos orgânicos dos esquemas de pintura e de repintura (exceção da “Repintura 2” no caso do D2) nas condições ambientais do hangar de pintura da OGMA.

3.2.3. Qualificação de produtos decapantes - Teste de corrosão por imersão total

Um dos critérios de qualificação de produtos decapantes são os testes de corrosão para materiais presentes nas aeronaves militares como o aço, aço cadmiado, magnésio, titânio e alumínio. A especificação militar MIL-TT-R-2918 refere três tipos de testes de corrosão: *Immersion corrosion*, *Sandwich corrosion* e *Hydrogen embrittlement*. Ensaiou-se o teste de corrosão por imersão para o produto decapante alternativo não qualificado (D2) e testou-se em materiais de aço (liga 1020) cadmiados. O teste de corrosão de imersão foi feito com base na especificação militar MIL-TT-R-2918 e na norma

ASTM-F483. Usaram-se quatro provetes de aço cadmiado numerados 1, 2, 3 e 4, na qual um serviu de controlo (provette 4). Os três provetes foram imersos no produto decapante D2 durante 24 horas e 168 horas. A Figura 45, apresenta as imagens dos provetes antes da imersão, após 24 horas de imersão e após 168 horas de imersão.



Figura 45 – Imagens dos provetes de aço cadmiados (da esquerda para a direita: 1, 2, 3, 4) antes (A), após 24 horas (B) e após 168 horas (C) imersos no produto decapante D2.

Pelas imagens pode-se observar que após 24 horas os três provetes (1, 2, 3) foram atacados pelo produto, que se vê pela descoloração e pelo aparecimento de manchas e corrosão por picadas (Figura 46). Na imagem referente após 168 horas de imersão, verifica-se a presença de corrosão por picadas (*pitting*) e manchas pretas que poderão ser produtos de corrosão.



Figura 46 – Imagens do provete após 24 horas imerso (à esquerda) e do provete de controlo (à direita)

A Tabela 9, apresenta os valores de massa e a variação de massa após 24 horas e 168 horas de imersão. Na especificação militar MIL-TT-R-2918, o valor máximo de variação ou perda de massa permitido em provetes de aço cadmiados é $0,20 \text{ mg/cm}^2/24$ horas (após 7 dias de imersão). Pelos resultados obtidos pode-se concluir que a variação ou perda de massa obtida ($0,06235 \text{ mg/cm}^2/24$ horas) após 168 horas de imersão é aceitável. Pode-se ainda verificar que a perda de massa não foi regular ao longo dos 7 dias, observando a variação de massa após 24 horas ($0,1129 \text{ mg/cm}^2$) e após 168 horas ($0,4364 \text{ mg/cm}^2$).

Tabela 9- Valores de massa (g) e de variação de massa (mg) durante o teste de corrosão por imersão

Provete de aço cadmiado	M₁ – Antes da imersão (g)	M₂ – após 24 horas (g)	M₃ – após 168 horas (g)
1	21,5904	21,5860	21,5708
2	21,1192	21,1127	21,0963
3	21,2624	21,2564	21,2394
4 (controlo)	21,3392	21,3400	21,3399
ΔM (mg / cm²)		0,1129	0,4364
ΔM (mg / cm²/ 24 horas)			0,06235

Fez-se uma análise da molhabilidade dos quatro provetes para ver se houve alteração das características do material. Os valores dos ângulos de contacto obtidos para cada provete estão apresentados na *Tabela 10*. Pelos valores verifica-se que após 168 horas imersas no produto decapante D2, a superfície dos três provetes apresenta propriedades diferentes da superfície do provete de controlo (4). Verifica-se ainda que os valores obtidos em vários locais são próximos nos três provetes, o que indica que foi um ataque uniforme em toda a superfície.

Tabela 10- Valores de ângulo de contacto obtidos de diferentes pontos dos provetes 1, 2, 3 e 4 após 168 horas de imersão no produto decapante D2

Ângulo de contacto	Provete 1	Provete 2	Provete 3	Provete 4
1	87,1	77,9	83,4	106,0
2	89,3	88,3	67,4	104,9
3	83,1	84,0	81,2	108,8
4	83,8	76,2	73,0	102,0
5	108,5	83,3	89,5	101,6
6	84,3	98,4	87,8	103,9
7	79,9	83,6	83,2	99,5

As imagens das Figura 47, Figura 48 e Figura 49, apresentam a seção transversal do provete 3 (após 168 horas de imersão) e do provete 4 (controlo) que foram obtidas por Microscopia Ótica.

A imagem da Figura 47, apresenta a camada fina e uniforme do revestimento de cádmio na superfície do aço do provete 4 (controle). Com base na escala da imagem, a espessura do revestimento de cádmio é aproximadamente 4 μm .

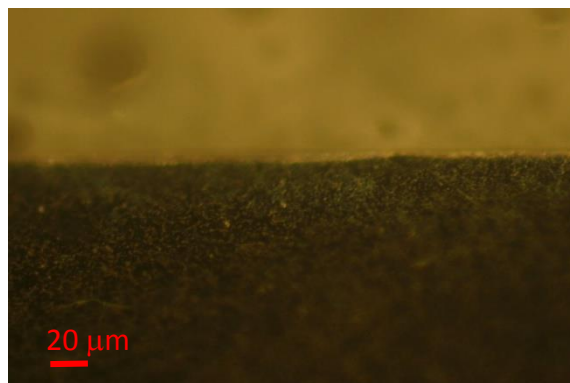


Figura 47 - Imagem da Microscopia Ótica do provete de aço cadmiado de controle (4).

As imagens da Figura 48, apresentam uma picada de corrosão na superfície do provete 3 que atravessou o revestimento de cádmio, atingindo o aço. Esta picada tem cerca de 15 μm de comprimento e cerca de 11 μm de largura.

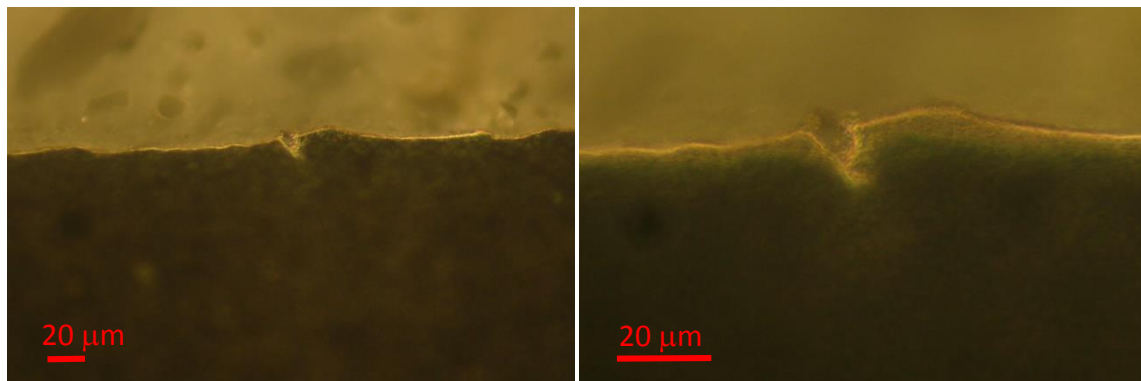


Figura 48 - Imagens da Microscopia Ótica da corrosão por picada na superfície do provete 3 de aço cadmiado após 168 horas de imersão no produto decapante D2, a duas ampliações.

As imagens da Figura 49, apresentam uma picada com produtos de corrosão na superfície do provete 3, a duas ampliações. Verifica-se pela imagem que a picada perfurou o revestimento de cádmio e que atingiu o aço.

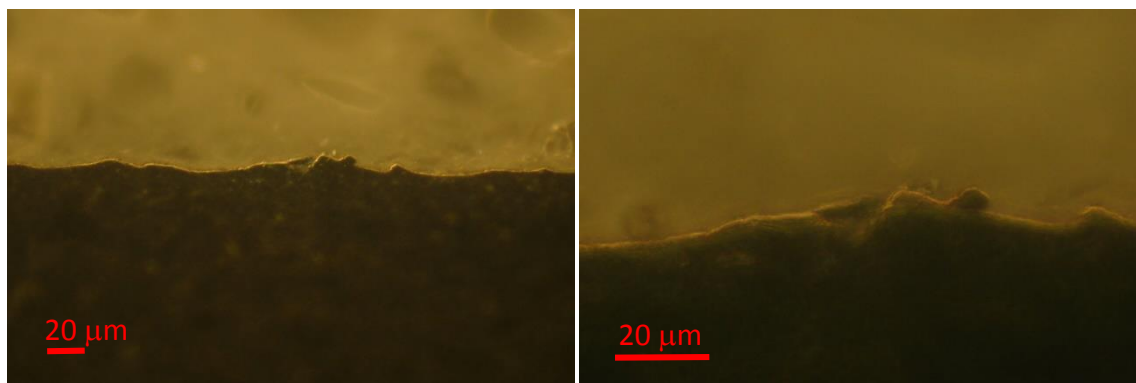


Figura 49 – Imagens da Microscopia Ótica da picada com produtos de corrosão na superfície do provete 3 de aço cadmiado após 168 horas de imersão no produto decapante D2, a duas ampliações.

As picadas e os produtos de corrosão representam a degradação do material pelo produto decapante D2, logo comprova-se que este produto ataca materiais de aço revestidos com cádmio. Este produto decapante alternativo não cumpre este critério, logo não é qualificado para remoção de revestimentos orgânicos em aeronaves militares.

3.2.4. Qualificação de produtos decapantes – Análise do pH

Um dos critérios para a qualificação de produtos decapantes para uso em aeronaves militares é o pH, pois de acordo com a especificação militar (MIL-TT-R-2918) para estes produtos químicos, o pH deverá estar entre 7 e 12,5, excluindo logo os produtos com pH ácido. Fez-se a análise do pH utilizando um medidor de pH e dois testes de papel indicador e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 – Valores de pH determinados

Produto Decapante	Medidor de pH	Papel indicador 1	Papel indicador 2
D0	10,9	10-12	11
D1	10,4	10-12	11
D2	5,2	5	5
D3	8,7	8	7-8
D4	10,4	10-12	10
D5	8,9	8	7-8

Pelos resultados obtidos pode-se observar que apenas quatro (D1, D3, D4 e D5) dos cinco produtos alternativos cumprem este critério. O produto D2 ainda sem qualificação apresenta um pH ácido de cerca de 5, logo este produto não cumpre este

critério. Assim sendo a candidatura deste produto a qualificação e autorização para remover revestimentos orgânicos aplicados em aeronaves militares torna-se potencialmente inviável devido ao risco de poder atacar os materiais.

3.3. Avaliação processual e financeira

A escolha do decapante alternativo deverá ser deliberada de acordo com diversos parâmetros importantes como a aplicabilidade, ou seja, o esquema de pintura a remover (idade, número de camadas, composição, etc.) e o tipo de superfície a ser despintada (alumínio, magnésio, titânio, aço, etc.), para além ter em conta as restrições ou os limites impostos pelas entidades reguladoras da saúde e do ambiente locais. Construiu-se uma tabela de avaliação processual e financeira para os produtos decapantes alternativos usando estes critérios, que se encontra apresentada nos anexos (Tabela 45 e Tabela 46). Com base nesta avaliação pode-se verificar que dos produtos decapantes alternativos mais eficientes (D1, D2 e D4), o produto D2 apresenta diversas limitações como o pH ácido, ataca materiais de aço cadmiados, ter poluentes perigosos na sua composição e não possui qualificação ou autorização para poder ser aplicado em aeronaves militares.

Em relação aos custos e tempos de entrega, com base na informação fornecida pelos fabricantes (Tabela 46), destes dois produtos decapantes alternativos são comparativamente inferiores em relação ao produto convencional (9.87 €/L; 24 semanas), pois têm um preço relativamente mais baixo (8.7 €/L e 8.7 €/kg, respetivamente) e o tempo de fornecimento do produto também é menor (10 semanas, e 8 a 10 semanas, respetivamente).

Pode portanto, concluir-se que o D2, apresenta muitos obstáculos para ser usado em aeronaves militares, pelo que é excluído como alternativa, restando assim dois produtos o D1 e D4 que estão qualificados para aeronaves militares e conseguem remover esquemas de pintura com primário de base epóxi ou de poliuretano, e com tinta de acabamento de base poliuretano.

3.4. Estimativa de custos operacionais para a decapagem química das Aeronaves Militares C-130 e P-3

A decapagem química das Aeronaves Militares C-130 e P-3 na OGMA apresenta um consumo médio do produto convencional de aproximadamente 2000 L e 1600 L, respetivamente. Com base nestes dados, efetuou-se um exercício com o intuito de estimar a quantidade necessária dos produtos decapantes alternativos D1 e D4 para a remoção

química de um sistema de pintura aplicado nas referentes aeronaves militares. A *Tabela 12*, apresenta as quantidades médias gastas, em condições ambientais, numa aplicação dos produtos decapantes nas áreas delimitadas de tinta dos provetes de alumínio (2024-T3) 62 x 44 cm² com os esquemas de pintura. As densidades dos produtos decapantes foram adquiridas das Fichas de Dados de Segurança dos respetivos produtos.

Tabela 12 – Quantidades média gastas para uma aplicação do produto decapante nos provetes 62 x 44 cm²

Produto Decapante	ρ (g/cm ³)	Quantidade média gasta (g)	Quantidade média gasta (L)
D1	1,01	161,8	0,16
D2	0,96-1,00	137,1	0,14
D3	0,970-0,990	137,0	0,14
D4	0,98-1,04	134,6	0,13
D5	1,02	164,7	0,16
D0	1,17	137,0	0,12

Considerando que cada área delimitada de tinta tem aproximadamente 16 cm² e a quantidade média gasta para uma aplicação de produto em 18 áreas de delimitadas de tinta, então pode-se estimar a quantidade necessária de produto decapante para a decapagem química das aeronaves militares C-130 e P-3. De acordo com a literatura, as aeronaves militares C-130 e P-3 têm uma área superficial aproximadamente 830 m² e 715 m², respetivamente.^{51,52} A partir desta informação, estimou-se as quantidades necessárias para as áreas de superfície das aeronaves militares C-130 e P-3 (*Tabela 13*).

Tabela 13 – Quantidades necessárias estimadas para a decapagem química das aeronaves militares C-130 e P-3

Produto Decapante	Aeronave Militar C-130	Aeronave Militar P-3
	Quantidade necessária (L)	Quantidade necessária (L)
D1	4617	3977
D2	8064	6946
D3	8055	6939
D4	3841	3309
D5	9304	8015
D0	3375	2907

As quantidades obtidas apresentam um desvio bastante acentuado relativamente aos valores de consumo médio do produto convencional utilizado na OGMA. Acredita-se que este desvio esteja relacionado fundamentalmente devido aos seguintes fatores: o método de aplicação utilizado e o isolamento da aeronave. O método de aplicação utilizado nos testes experimentais correspondeu à aplicação por espátula, enquanto na

despintura química do exterior das Aeronaves Militares utiliza-se equipamento pulverizador, o que permite uma otimização do aproveitamento do material aplicado.

Por outro lado, existem diversas áreas do exterior das Aeronaves Militares que são isoladas antes da aplicação do produto decapante, tais como, antenas, materiais em compósito, superfícies de vidro e plástico transparente, titânio, janelas acrílicas, “radomes”, superfícies de borracha (rodas, etc.), aços de alta resistência (trens de aterragem). De modo a minimizar o impacto do desvio calculado, fez-se uma correção das quantidades obtidas, usando os dados de consumo médio do produto convencional na OGMA aplicado com pulverizador. As quantidades corrigidas estão apresentadas na tabela seguinte (Tabela 14).

Tabela 14 - Quantidades necessárias corrigidas para a decapagem química das aeronaves militares C-130 e P-3

Produto Decapante	Aeronave Militar C-130	Aeronave Militar P-3
	Quantidade necessária corrigida (L)	Quantidade necessária corrigida (L)
D1	2736	2189
D2	4779	3823
D3	4774	3819
D4	2276	1821
D5	5514	4411
D0	2000	1600

As quantidades estimadas apontam um maior consumo dos produtos D1, D2, D3 e D5 e um consumo do produto D4 comparável ao produto convencional. Sabendo os preços por litro dos produtos decapantes (Tabela 46) pode-se prever os custos operacionais. A tabela seguinte, apresenta os custos e o número de embalagens necessárias para a decapagem química integral das aeronaves militares C-130 e P-3. (Tabela 15)

Tabela 15 – Custos operacionais e número de embalagens para a decapagem química das aeronaves militares C-130 e P-3

Produto Decapante	Aeronave Militar C-130		Aeronave Militar P-3	
	Número de embalagens	Custo operacional	Número de embalagens	Custo operacional
D1	14	23.805 €	11	19.044 €
D2	23	24.134 €	19	19.307 €
D3	23	24.108 €	19	19.286 €
D4	92*	19.803 €	74*	15.843 €
D5	27	27.847 €	22	22.278 €
D0	10	19.740 €	8	15.792 €

*Embalagem de 25 kg

Em suma, os custos operacionais previstos sugerem que a decapagem química com o produto decapante D4 apresenta custos aproximados ao do produto convencional, ao contrário dos produtos decapantes D1, D2, D3 e D5, na qual se prevê uma maior despesa.

Segundo este estudo, o produto alternativo com custo mais análogo ao do produto convencional para a decapagem química de aeronaves militares é o produto D4.

4. CONCLUSÕES

Os produtos decapantes à base de diclorometano, têm sido alvo de preocupação por parte das entidades reguladoras (ECHA, Agência Europeia das Substâncias Químicas e a APA, Agência Portuguesa do Ambiente, e EASCR, *European Association for Safer Coatings Removal*), devido à identificação da cancerogenicidade, em ensaios em modelo animal, em laboratório, e também à morte de trabalhadores quando em exposição prolongada ao diclorometano, sem a utilização dos necessários equipamentos de proteção individual. Consequentemente, a empresa OGMA apresenta preocupação em identificar preventivamente no mercado possíveis substitutos e assim alternativas à utilização de produtos decapantes à base de diclorometano, nomeadamente os denominados “*environmentally friendly*” numa ótica de melhoria contínua processual, preocupação ambiental e segurança funcional. Não obstante, a empresa OGMA que atualmente continua a utilizar produtos decapantes à base de diclorometano para remoção de revestimentos de base epóxi e poliuretano em aeronaves militares, dado continuarem a ser os mais eficientes do ponto de vista do processo, cumpre com as regras ambientais e proteção individual dos técnicos, que manuseiam este tipo de produtos.

O presente estudo apresentou a possibilidade de identificar um ou vários produtos químicos decapantes à base de álcool benzílico capazes de removerem os revestimentos orgânicos de forma eficiente, segura e económica comparativamente aos produtos à base de diclorometano.

Após todos os ensaios de remoção química realizados, chegou-se à conclusão que efetivamente o produto à base de diclorometano continua a apresentar-se como o mais rápido na remoção de revestimentos orgânicos quando comparado com os produtos testados à base de álcool benzílico. Por outro lado, dentro dos cinco produtos testados à base de álcool benzílico (D1, D2, D3, D4 e D5) fornecidos pelos diversos fabricantes de decapantes, apenas três produtos (D1, D2 e D4) revelaram ser eficientes a remover os revestimentos orgânicos dos esquemas de pintura preparados.

Em condições ambientais constatou-se o seguinte:

- O produto D2 foi o mais rápido a remover os revestimentos da “Pintura 1” ($\Delta t \approx 2 \text{ h a } 2\text{h}30$) e com “Repintura 1” ($\Delta t \approx 6 \text{ h}$), tal como demonstrou ter uma rápida interação com o primário P1 e a tinta de acabamento A1 na análise da molhabilidade;

- Na remoção da “Pintura 2”, o produto D1 apresentou ser o mais eficaz ($\Delta t \approx 1h30 - 2h30$), enquanto os restantes, com a exceção do produto D4 ($\Delta t \approx 2h45$), apresentaram uma certa dificuldade a remover esta pintura acabando por revelar que os produtos D3 e D5 não são eficazes a remover esquemas de pintura com primário e acabamento à base de poliuretano. Pois após 24 horas em contacto com a “Pintura 2”, a tinta permaneceu intacta. Esta má eficiência destes dois produtos também foi verificada na fraca molhabilidade, que resulta da insuficiente interação dos produtos D3 e D5 com o primário P2 e a tinta de acabamento A2, ao contrário dos produtos D1 e D4 que apresentaram uma maior interação com estes revestimentos.

Nos ensaios em condições de temperatura e humidade controlada, verificou-se o seguinte:

- A temperatura influencia significativamente o tempo de remoção dos revestimentos orgânicos, tendo-se encontrado a gama ótima de trabalho para os produtos decapantes alternativos que é acima dos 20°C e, pelo menos, perto dos 25°C;
- Comparando os resultados a 25°C e a 30°C, verificou-se que um aumento pouco significativo na eficiência dos produtos decapantes, pelo que 30°C é uma temperatura não justificável (custos energéticos associados) para remover os revestimentos orgânicos num hangar.
- Em relação aos tempos de remoção obtidos, tal como nos ensaios em condições ambientais, confirmou-se uma maior dificuldade na remoção do “Primário 2” em comparação com o “Primário 1”, tal como na remoção da “Pintura 2” em comparação com a “Pintura 1”.
- Verificou-se também que o produto D2 foi o mais eficiente a remover o “Primário 1”, mas na remoção do “Primário 2” apresentou ter maior dificuldade, pelo que os produtos mais eficientes na remoção deste revestimento foram o D1 e D4.
- Na remoção dos esquemas de “Pintura 1” e “Pintura 2”, estes dois produtos (D1 e D4) apresentaram ser os mais eficazes, pois conseguiram remover mais rapidamente na gama de temperaturas estudada. No entanto, o produto D2 mostrou ser tão eficaz como o D1 e D4, exceto a 20°C. Tal como em condições ambientais, verificou-se uma ineficiente capacidade de remoção de

revestimentos orgânicos por parte dos produtos D3 e D5, exceto no “Primário 1” que apresentaram uma eficiência próxima dos restantes produtos.

O produto D2, apresentou um comportamento defensável do ponto de vista de eficiência de remoção dos revestimentos orgânicos testados, contudo visto tratar-se de um decapante recente no mercado ainda não apresenta qualquer qualificação. Deste modo avaliaram-se dois critérios de qualificação (definidos de acordo com a especificação militar TT-R-2918) nomeadamente o pH e o testes de corrosão. Os resultados obtidos revelaram que o produto D2 tem um pH fora da gama permitida e que provoca corrosão (*pitting*) em materiais de aço cadmiados, pois removeu o revestimento de cádmio e perfurou o aço. Assim conclui-se que este produto não será adequado para remover revestimentos orgânicos em aeronaves militares, pois ataca os rebites de aço cadmiados. Restando assim duas alternativas, os produtos D1 e D4 para além da sua capacidade de remover os dois esquemas de pintura, encontram-se já qualificados pela especificação militar TT-R-2918 A Tipo I (esquemas de pintura com primário epóxi ou poliuretano, e tinta de acabamento de poliuretano), e estão na Lista de Produtos Qualificados (QPL-TT-R-2918) sob esta especificação.

As propriedades de proteção dos revestimentos orgânicos usados foi comprovada pela análise da molhabilidade e morfológica por microscopia ótica e por *SEM*. Verificou-se que a aplicação destes revestimentos altera as características do alumínio (2024-T3) tornando a superfície mais hidrofóbica, o que indica que o alumínio ficou completamente revestido e protegido. Pela caracterização morfológica, verificou-se que o tratamento de cromatação e o pré-primário apresentam morfologias e espessuras distintas, pois a camada do tratamento de cromatação não é visível por ser muito fina nas imagens de seção transversal do microscópio ótico e do *SEM*. No caso dos revestimentos primários e acabamentos, estes apresentam uma superfície rugosa e porosa. Por *SEM*, verificou-se que o primário P1, é mais poroso que o primário P2, o que explica a dificuldade em remover este último. Verificou-se que os revestimentos orgânicos da “Pintura 1” são facilmente distinguíveis porque apresentam morfologias e composição química diferente de acordo com a visualização por elétrons retrodifundidos, e que o primário P1 apresenta ser mais poroso que o acabamento A1. Pelo contrário, as imagens SEM da “Pintura 2” não permitem distinguir os revestimentos sendo uma justificação plausível o fato do primário P2 e a tinta de acabamento A2 terem a mesma base de poliuretano. Com base nesta caracterização pode-se afirmar que o método de preparação dos revestimentos

orgânicos foi adequada e que as condições experimentais foram mantidas para ambos os ensaios realizados em condições ambientais e em condições controladas.

Pela avaliação processual e financeira verificou-se que o produto D2 apresenta diversas limitações como não ter qualquer qualificação para o seu uso em aeronaves militares, um pH ácido, ataca aços cadmiados e contém poluentes na sua composição. Com base nesta informação, o produto D2 torna-se inviável como alternativa, pois não cumpre com os requisitos da especificação militar (TT-R-2918). No que diz respeito às questões de preço de aquisição e tempos de entrega (fabrico + transporte), estes dois produtos (D1 e D4) apresentam vantagens em relação ao produto convencional:

D0: 9.87€/L; 24 semanas;

D1: 8.7€/L; 10 semanas;

D4: 8.7€/kg; 8 a 10 semanas.

A previsão de custos, para a decapagem químicas das aeronaves militares C-130 e P-3 com estas duas alternativas apontou o produto D4 como uma solução mais económica, pois prevê-se custos operacionais e quantidades de produto mais próximas do produto convencional. Ao contrário dos produtos D1, D2., D3 e D5, na qual se prevê uma despesa mais elevada para a remoção química de revestimentos orgânicos aplicados nestas aeronaves militares.

Em suma, apesar de nenhum dos produtos decapantes alternativos ultrapassarem a eficiência de remoção comparativamente ao produto convencional, o que comprova a grande capacidade dos produtos decapantes à base de diclorometano na remoção da pintura, pode-se afirmar que neste trabalho encontrou-se dois produtos com potencialidade para se apresentarem como alternativos (D1 e D4) capazes de remover a pintura aplicada em aeronaves militares, menos prejudiciais para a saúde e para o ambiente, e ainda apresentam preços e tempos de entregas inferiores.

Na sequência das conclusões apresentadas, caso se continue a utilizar os decapantes à base de diclorometano, deve-se adotar as melhores medidas de segurança e o uso de equipamentos de proteção individual adequados, assim como o controlo e a monitorização das condições de exposição ao diclorometano.

Como proposta para uma eventual continuação do presente estudo, seria numa fase seguinte estudar, no laboratório, a gama de temperatura entre os 20 e 25°C e o efeito da

humidade na remoção química nos produtos decapantes alternativos; testar estes dois produtos numa aeronave militar, como por exemplo, as aeronaves C-130 Hercules e P-3 Orion, e por último otimizar o processo de remoção química.

5. SEGURANÇA E AMBIENTE

No âmbito deste trabalho adotou-se as medidas de segurança adequadas nomeadamente no uso de EPI apropriado e os ensaios com os decapantes foram feitos na hote e em espaços com ventilação. O EPI utilizado foi composto por uma máscara com filtros para gases e vapores (orgânicos com pontos de ebulição acima dos 65 °C, inorgânicos, gases ácidos e amoníaco) e pré-filtros para as partículas sólidas e líquidas, um fato-de-macaco de proteção que protege dos salpicos de líquidos (cumpre a norma EN 13034:2005+A1:2009 Tipo 6) e dos pós perigosos (cumpre a norma EN ISO 139821:2004 Tipo 5), uma bata, um par de botas com biqueira de alumínio com propriedades anti--estáticas (cumpre a norma EN ISO 20345:2011 CE), luvas de material neopreno e látex natural para proteção química (cumpre a norma EN 374) e luvas em nitrilo sem pó para proteção química (cumpre as normas EN 374-3 e EN 374-2).

As amostras de decapantes foram armazenadas longe da exposição ao sol e a temperaturas inferiores a 25°C. Quanto aos resíduos produzidos no laboratório teve-se o cuidado de colocar as lascas de tintas e resíduos de decapante numa lata de alumínio com água, tendo-se separado posteriormente as águas residuais dos sólidos, colocando-as em embalagens de plástico identificadas com rótulo. Os resíduos resultantes das experiências realizadas na OGMA foram canalizados para um sistema de separação que separa a parte sólida (lascas de tinta) da líquida (águas residuais), que posteriormente são coletadas por uma empresa de tratamento de resíduos.

6. CUSTOS DO PROJECTO

Como em qualquer trabalho científico, requer-se a questão dos custos necessários para a sua execução. Para a realização deste projeto tecnológico foram precisas amostras de decapantes alternativos que foram fornecidas pelos fabricantes sem qualquer custo, exceto as amostras do decapante D0, que é o produto convencional ainda usado pela OGMA. Para além das amostras, foram necessários diversos reagentes, materiais e equipamentos de acordo com as Tabela 47, Tabela 48, Tabela 49, Tabela 50, Tabela 51, Tabela 52 em anexo. O valor deste trabalho é aproximadamente 925 euros, que não inclui o custo de aquisição e manutenção dos equipamentos referidos, nem do consumo de água e luz. Contudo, alguns dos materiais descritos podem ser reutilizados.

7. BIBLIOGRAFIA

- (1) Andrews, S. *Aircraft Paint Application Manual*; 2013.
- (2) Varley, R. J.; Simmonds, E. K.; Seebergh, J. E.; Berry, D. H. *Prog. Org. Coatings* **2012**, 74 (4), 679–686.
- (3) Grethlein, B. C. **2015**, 2015.
- (4) SERDP (Strategic Environmental Research and Development Program). *Understanding the Science Behind How Methylene Chloride / Phenolic Chemical Paint Strippers Remove Coatings (WP-1680)*; 1990.
- (5) Brito, P. Hércules C130 , Movimentos Porto Santos http://portosantoplanes.blogspot.pt/2013/05/hercules-c130_31.html (Outubro 1, 2015).
- (6) Portuguese Air Force Lockheed P-3C Orion <https://www.planespotters.net/photo/637345/14809-portuguese-air-force-lockheed-p-3c-orion> (Maio 20, 2010).
- (7) USAF. *TO 1-1-8 TECHNICAL MANUAL APPLICATION AND REMOVAL OF ORGANIC COATINGS, AEROSPACE AND NON-AEROSPACE EQUIPMENT*; 2014.
- (8) *MIL-DTL-5541F Detail Specification Chemical Conversion Coatings on Aluminum and Aluminum Alloys*; 2006.
- (9) Johnson, B. J. A.; Bliss, C. Q. .
- (10) Bauer, J. P.; Ruddy, E. N. *Met. Finish.* **1996**, 28–39.
- (11) Almeida, M. E. M. *Pinturas Anticorrosivas Guia Prático da Corrosão*; INETI - Instituto Nacional Engenharia e Tecnologia Industrial, 1998.
- (12) *MIL-PRF-23377K Performance Specification Primer Coatings: Epoxy, High-Solids*; 2012.
- (13) *MIL-PRF-85285E Performance Specification Coating: Polyurethane, Aircraft and Support Equipment*; 2012.
- (14) Kozol, J. *Qualification of an Environmentally Safe and Effective Paint Removal Process for Aircraft*; 1999.

- (15) Hans, H. B. *Met. Finish.* **1995**, 93 (Abril), 34–38.
- (16) In *Anti-Corrosion Methods and Materials*; 1954; Vol. 1, pp 36–37.
- (17) Charng, T.; Lansing, F. *Review of corrosion causes and corrosion control in a technical facility*; 1982.
- (18) NAVAIR. *TECHNICAL MANUAL 1-1500-344-23-2 CLEANING AND CORROSION CONTROL*; 2010; Vol. II Aircraft.
- (19) Date, R.; Code, P.; Impact, C.; Force, A.; Navy, P. N. T.; Force, A.; High, M.; Paint, S.; Applicable, S.; Targeted, E.; Ketone, M. E.; Unlike, F. **2015**, 2–5.
- (20) Automated Cleaning Technologies _ Total System Cleaning Solutions _ Business and Military <http://www.actclean.com/military/modern-paint-stripping/> (Abril 30, 2015).
- (21) Newman, B. P.; Company, E. C. *Met. Finish. Airl. Aerosp. Finish.* **2004**, 7–11.
- (22) Date, R.; Code, P.; Impact, C.; Force, A.; Navy, D. P. T.; Force, A.; Medium, H.; Paint, C.; Blasting, S.; Epcra, A.; Constituents, T.; Ketone, M. E.; Alcohol, B.; Compounds, Z.; Acid, C.; Blasting, P. M.; Pmb, T. *PLASTIC MEDIA BLASTING (PMB) PAINT STRIPPING*; 2011.
- (23) Dekruif, D. W. *Industry survey and research of depaint methods*; 2003.
- (24) Center, N. F. E. S. In *Joint Service Pollution Prevention Opportunity Handbook*; 2000; pp 1–5.
- (25) Equipment, N. **2015**, No. Janeiro.
- (26) Zhao, J.; Xia, L.; Sehgal, a.; Lu, D.; McCreery, R. L.; Frankel, G. S. *Surf. Coatings Technol.* **2001**, 140 (1), 51–57.
- (27) Lunder, O.; Walmsley, J. C.; MacK, P.; Nisancioglu, K. *Corros. Sci.* **2005**, 47 (7), 1604–1624.
- (28) Reinbold, K.; Race, T.; Jackson, R.; Stevenson, R. **1984**, No. 5, 169–175.
- (29) Vogt, O.; Ogonowski, J.; Michorczyk, P. **2014**, No. 5, 490–493.
- (30) Young Han, D. H. Paint stripping composition. US 8865636 B2, 2014.
- (31) Wollbrinck, T. The composition of proprietary paint strippers.

- (32) Pauli, R. *Alternative Processes to Methylene Chloride*.
- (33) *MIL-TT-R-2918A Federal Specification Remover, Paint, No Hazardous Air Pollutants (HAPS)*; 1986.
- (34) Del Nero, V.; Siat, C.; Marti, M. J.; Aubry, J. M.; Lallier, J. P.; Dupuy, N.; Huvenne, J. P. **1996**, 469, 469–476.
- (35) Croll, S. G. *J. Coatings Technol. Res.* **2010**, 7 (1), 49–55.
- (36) Kirk-Othmer. *Encyclopedia of Chemical Technology*, vol 17, 4th ed.; 1989; Vol. 101.
- (37) Garrett, R.; Graham, R.; Datta, V. J.; Vitomir, S.; White, D.; Peer, L. **2000**, No. Maio.
- (38) *Fact Sheet Methylene Chloride*; 2014.
- (39) Huang, B.; Lei, C.; Wei, C.; Zeng, G. *Environ. Int.* **2014**, 71, 118–138.
- (40) Macisaac, J.; Harrison, R.; Krishnaswami, J.; McNary, J.; Suchard, J.; Boysen-osborn, M.; Cierpich, H.; Styles, L.; Shusterman, D.; Mph, Ñ. *Am. J. Ind. Med.* **2013**, 56, 907–910.
- (41) Fechner, G.; Chesne, A. Du; Ko, H. **2001**, 122, 69–72.
- (42) Zarogiannis, P.; Nwagogu, T. A.; Tuffnell, N.; Lucas, B. *Impact Assessment of Potential Restrictions on the Marketing and Use of Dichloromethane in Paint Strippers*; 2007.
- (43) Europeia, J. O. da U. *DECISÃO N.º 455/2009/CE DO PARLAMENTO EUROPEU E DO CONSELHO de 6 de Maio de 2009*; 2013.
- (44) Europeia, J. O. da U. *Regulamento (UE) N.º 276/2010 da Comissão de 31 de Março de 2010*; 2010.
- (45) In *Joint Service Pollution Prevention Opportunity Handbook*; 2001; pp 1–5.
- (46) Arndt, S.; Canum, R. *Met. Finish.* **2007**, 105 (5), 49–50.
- (47) *Agreement of the Member State Committee on the Identification of 1-Methyl-2-Pyrrolidone as a Substance of Very High Concern*; 2011.
- (48) *Regulamento (CE) N.º 1907/2006 do Parlamento Europeu e do Conselho de 18*

de Dezembro de 2006 (atualizado a 22 de Agosto de 2014); 2014.

- (49) *REGULAMENTO (CE) N.º 1272/2008 DO PARLAMENTO EUROPEU E DO CONSELHO de 16 de Dezembro de 2008 relativo à classificação, rotulagem e embalagem de substâncias e misturas, que altera e revoga as Directivas 67/548/CEE e 1999/45/CE, e altera o Regulamento (CE); 2008.*
- (50) *Regulamento (CE) N.º 166/2006 do Parlamento Europeu e do Conselho de 18 de Janeiro de 2006 relativo à criação do Registo Europeu das Emissões e Transferências de Poluentes e que altera as Directivas 91/689/CEE e 96/61/CE do Conselho; 2006.*
- (51) CTC (Concurrent Technologies Corporation). *Laser Coatings Removal Efforts.*
- (52) Date, R.; Code, P.; Force, A.; Navy, D. P. T.; Force, A.; Paint, H.; Epcra, A.; Constituents, T.; Pollutants, H. A.; Naval, T.; Depot, A.; Jacksonville, N. 2015; pp 1–5.

8. ANEXOS

A. Espessura total dos esquemas de pintura preparados

a. Provete de alumínio 10 x 10 cm²

Tabela 16 – Valores de espessura do revestimento pré-primário dos esquemas de “Primário 2” e “Pintura 2”

Espessura do revestimento Pré-primário (PP) / μm									
Provete	1	2	3	4	5	6	Média	Máximo	Mínimo
1	7,7	7,5	9,3	9,3	8,9	9,5	8,70	9,48	7,50
2	7,7	7,6	7,2	6,6	7,7	6,9	7,30	7,74	6,63
3	8,1	8,1	7,2	6,7	7,7	7,5	7,55	8,09	6,67
4	8,0	7,4	7,9	8,1	8,4	8,4	8,03	8,44	7,38
5	8,6	8,6	8,3	8,3	8,7	9,0	8,58	8,98	8,27
6	6,9	6,1	5,6	5,6	6,7	6,4	6,23	6,95	5,58
7	5,3	4,3	4,6	5,1	3,2	5,3	4,65	5,35	3,21
8	10,5	9,7	11,5	9,9	10,8	9,9	10,39	11,52	9,67
9	9,1	6,9	9,3	7,3	7,8	7,4	7,96	9,35	6,86
10	9,3	9,8	9,5	8,2	9,4	10,4	9,43	10,43	8,24
11	8,0	5,8	7,0	6,7	8,1	7,6	72,10	8,09	5,76
12	9,7	9,8	9,3	8,0	8,7	9,0	9,10	9,82	8,03
13	10,3	9,6	7,6	8,0	10,3	10,0	9,29	10,28	7,55
14	8,3	5,9	9,1	8,8	6,9	7,3	7,72	9,06	5,88
15	8,9	7,5	9,1	8,2	8,5	6,9	8,17	9,12	6,91
16	7,8	7,5	6,7	7,4	8,1	7,6	7,50	8,08	6,65
17	7,4	7,5	8,4	8,2	8,6	8,5	8,11	8,55	7,41
18	6,7	11,3	9,2	10,0	7,9	8,3	8,92	11,31	6,69
19	6,0	6,2	6,6	6,9	7,8	5,8	6,56	7,78	5,84
20	6,8	8,6	8,0	7,5	7,6	8,0	7,75	8,60	6,83
21	8,0	10,2	9,8	8,3	9,5	8,9	9,12	10,18	8,01
22	9,2	9,8	8,1	10,6	7,7	9,9	9,22	10,55	7,73
23	9,5	8,1	9,6	9,5	8,8	8,1	8,95	9,62	8,09
24	8,8	8,3	8,4	7,4	7,3	6,6	7,80	8,83	6,60
25	9,7	10,6	10,6	9,0	8,3	10,9	9,86	10,89	8,26
26	5,8	7,3	8,9	7,1	8,1	6,3	7,26	8,90	5,84
27	7,8	8,6	8,0	9,0	6,8	9,1	8,21	9,05	6,80
28	7,1	6,6	5,3	7,1	7,3	6,3	6,62	7,28	5,28

Tabela 17 – Valores de espessura total do esquema de “Primário 1”

Espessura total do esquema de “Primário 1” / μm									
Provete	1	2	3	4	5	6	Média	Máximo	Mínimo
1	38,2	31,7	25,2	26,9	35,0	36,8	32,29	38,23	25,16
2	41,2	38,3	41,8	39,4	36,5	41,9	39,87	41,87	36,53
3	50,8	29,5	41,8	28,7	52,2	47,6	41,78	52,23	28,68
4	48,8	45,1	46,8	39,8	50,2	39,1	44,94	50,25	39,07
5	48,0	32,1	22,8	47,0	33,5	24,4	34,64	48,01	22,85
6	50,7	53,7	46,4	51,4	56,3	36,2	49,10	56,26	36,21
7	46,4	29,3	34,6	45,3	40,1	30,9	37,78	46,43	29,29
8	34,6	32,6	36,9	35,3	35,1	37,7	35,37	37,72	32,63
9	33,0	39,2	32,6	34,9	33,4	37,2	35,06	39,23	32,55
10	31,5	31,1	37,2	37,0	30,5	38,4	34,27	38,36	30,49
11	33,4	41,3	31,4	41,7	32,6	36,9	36,22	41,66	31,43
12	33,8	43,7	37,0	46,0	34,2	44,9	39,95	46,00	33,82
13	38,1	42,3	44,0	35,8	47,3	38,5	40,99	47,32	35,76
14	35,8	37,8	33,0	38,0	41,8	34,6	36,82	41,83	32,96
15	40,5	42,1	40,7	41,4	39,1	43,7	41,25	43,65	39,14
16	44,3	44,6	42,8	42,3	42,8	41,4	43,01	44,55	41,39
17	36,8	41,2	35,7	35,3	40,1	35,3	37,38	41,16	35,25
18	47,1	48,0	33,6	42,6	45,2	32,7	41,54	48,02	32,70
19	34,3	38,6	27,4	35,3	38,5	37,3	35,23	38,62	27,35
20	43,0	39,6	44,2	55,5	49,0	44,4	45,97	55,49	39,65
21	39,2	37,3	37,8	32,9	42,6	40,3	38,36	42,63	32,89
22	45,9	45,5	38,2	41,3	36,8	39,9	41,27	45,88	36,82
23	39,3	42,5	39,2	37,8	37,3	40,4	39,41	42,55	37,26
24	42,9	43,7	41,2	45,0	39,8	43,0	42,62	45,02	39,81
25	32,7	35,7	33,2	29,0	32,6	31,9	32,53	35,75	29,01
26	32,6	46,6	51,8	34,7	45,4	33,2	40,70	51,77	32,57
27	36,2	42,7	38,8	38,1	37,0	34,3	37,84	42,72	34,28
28	28,5	31,7	34,9	34,7	31,9	31,9	32,25	34,88	28,46

Tabela 18 - Valores de espessura total do esquema de “Primário 2”

Espessura total do esquema de “Primário 2” / μm									
Provete	1	2	3	4	5	6	Média	Máximo	Mínimo
1	37,5	38,8	37,6	41,3	36,1	37,9	38,19	41,28	36,14
2	46,2	46,7	46,2	48,2	43,5	43,9	45,77	48,21	43,47
3	36,6	35,7	34,4	35,3	32,4	31,5	34,32	36,56	31,54
4	42,2	44,5	30,7	42,6	42,4	43,3	44,28	50,67	42,20
5	40,9	45,1	38,4	40,0	42,4	46,6	42,21	46,57	38,37
6	48,2	47,4	37,0	46,7	44,1	42,1	44,25	48,17	37,00
7	32,7	33,9	37,8	28,9	39,2	29,4	33,65	39,16	28,92
8	21,5	21,8	22,7	24,9	24,1	23,6	23,10	24,85	21,48
9	22,5	26,4	27,3	25,2	25,4	25,6	25,40	27,31	22,53
10	22,3	26,6	26,7	23,5	25,2	23,2	24,58	26,70	22,35
11	30,0	25,0	23,6	29,9	28,7	31,7	28,14	31,68	23,63
12	25,1	27,3	29,4	27,6	24,2	27,8	26,91	29,42	24,19
13	23,5	24,1	23,4	25,0	23,9	24,4	24,04	24,95	23,43
14	24,7	27,2	22,1	26,8	23,5	20,7	24,16	27,17	20,72
15	20,5	24,7	19,8	18,3	19,9	23,3	21,08	24,71	18,34
16	24,7	26,2	23,2	24,4	25,0	25,8	24,88	26,15	23,18
17	21,7	21,8	22,4	23,4	23,3	20,9	22,27	23,41	20,87
18	30,7	26,4	29,4	22,3	26,6	20,8	26,04	30,71	20,78
19	32,7	33,8	29,7	30,8	32,2	23,5	30,45	33,80	23,55
20	28,2	26,0	25,1	25,9	27,4	25,2	26,29	28,19	25,14
21	24,4	30,4	29,9	22,4	30,1	31,2	28,06	31,21	22,45
22	24,7	23,7	20,9	25,3	21,4	21,5	22,93	25,30	20,92
23	23,2	23,6	27,1	23,6	24,1	25,5	24,53	27,09	23,21
24	27,3	25,6	26,7	27,8	30,2	26,4	27,33	30,15	25,55
25	24,9	25,4	24,7	25,3	24,2	27,1	25,27	27,07	24,16
26	25,5	28,0	22,1	24,8	24,1	27,0	25,26	28,01	22,13
27	23,6	21,8	21,4	21,1	22,1	18,5	21,40	23,56	18,46
28	18,5	23,0	17,9	18,5	17,5	23,5	19,81	23,49	17,51

Tabela 19 - Valores de espessura total do esquema de “Pintura 1”

Espessura total do esquema de “Pintura 1” / μm									
Provete	1	2	3	4	5	6	Média	Máximo	Mínimo
1	98,8	110,0	108,0	102,0	116,0	118,0	108,80	118,30	98,84
2	105,0	106,0	119,0	110,0	116,0	109,0	110,80	119,40	105,10
3	89,7	99,2	91,3	88,8	97,9	82,6	91,53	99,19	82,33
4	96,3	109,0	101,0	108,0	89,1	117,0	103,40	116,60	89,07
5	113,0	114,0	105,0	120,0	106,0	111,0	111,50	119,70	105,40
6	94,0	116,0	99,3	124,0	98,1	109,0	106,70	123,70	93,99
7	91,0	113,0	93,2	82,9	108,0	93,7	97,11	113,40	82,94
8	99,6	101,0	102,0	107,0	107,0	93,4	101,80	107,10	93,41
9	92,7	119,0	88,4	110,0	116,0	90,9	102,90	118,50	88,36
10	90,6	88,5	93,4	104,0	97,3	83,7	92,93	104,10	83,74
11	93,0	82,6	96,5	95,2	95,0	102,0	93,98	101,70	82,57
12	104,0	109,0	82,1	102,0	90,7	117,0	100,90	117,40	82,09
13	101,0	120,0	108,0	109,0	111,0	109,0	109,80	120,00	101,40
14	97,0	103,0	91,1	101,0	95,0	113,0	99,82	112,60	91,05
15	101,0	126,0	109,0	140,0	99,0	130,0	117,50	140,10	98,97
16	88,7	87,4	91,0	88,2	82,0	93,5	88,45	93,48	81,96
17	100,0	91,5	124,0	90,1	121,0	86,7	102,30	124,30	86,73
18	125,0	112,0	132,0	120,0	135,0	123,0	124,50	135,20	111,90
19	143,0	122,0	119,0	121,0	140,0	138,0	130,40	142,50	119,40
20	125,0	135,0	133,0	130,0	123,0	129,0	129,10	134,70	123,30
21	99,3	106,0	114,0	117,0	106,0	110,0	108,80	116,80	99,25
22	148,0	141,0	158,0	149,0	138,0	141,0	145,70	157,90	137,60
23	121,0	129,0	137,0	133,0	138,0	125,0	130,40	137,50	120,50
24	120,0	127,0	132,0	121,0	137,0	123,0	126,70	137,50	119,80
25	107,0	119,0	129,0	108,0	131,0	96,6	114,90	130,60	96,59
26	103,0	101,0	110,0	108,0	97,4	111,0	105,30	111,50	97,39
27	106,0	117,0	105,0	109,0	114,0	116,0	111,00	116,90	104,90
28	86,4	85,7	88,4	101,0	81,9	94,0	86,54	100,70	81,91

Tabela 20 - Valores de espessura total do esquema de “Pintura 2”

Espessura total do esquema de “Pintura 2” / μm									
Provete	1	2	3	4	5	6	Média	Máximo	Mínimo
1	63,7	70,9	70,9	69,4	72,9	70,3	69,67	72,89	63,67
2	73,5	88,0	89,3	88,1	88,9	87,4	85,88	89,31	73,51
3	74,6	73,4	71,5	76,1	71,7	79,4	74,45	79,38	71,47
4	76,5	85,0	82,0	78,1	78,8	80,4	80,16	84,99	76,76
5	78,9	73,2	70,2	85,6	73,4	78,5	76,63	85,60	70,17
6	71,4	74,1	69,9	76,4	72,7	66,0	71,75	76,43	65,99
7	72,5	75,6	78,9	76,1	76,1	78,4	76,26	78,86	72,54
8	92,8	90,6	99,6	89,5	97,5	92,2	93,69	99,56	89,47
9	97,6	94,5	85,7	100,0	92,2	87,6	92,96	100,10	85,72
10	97,0	90,0	91,1	90,6	88,5	97,8	90,82	96,98	87,80
11	93,9	93,7	96,6	91,5	95,9	95,6	94,53	96,65	91,54
12	93,0	86,3	85,8	93,8	88,7	86,9	89,07	93,76	85,81
13	92,1	91,3	93,1	91,7	95,9	93,1	92,87	95,95	91,33
14	90,4	95,7	94,9	96,0	91,6	92,5	93,53	96,02	90,43
15	83,2	79,7	81,9	86,1	80,4	77,6	81,48	86,09	77,57
16	89,5	90,3	90,7	93,0	88,6	92,4	90,72	92,96	88,61
17	92,4	97,4	98,4	97,6	96,3	98,6	96,79	98,59	92,45
18	81,0	79,3	74,2	83,1	82,2	82,4	80,37	83,08	74,22
19	85,1	99,7	96,4	98,6	102,0	83,6	94,18	101,70	83,58
20	91,8	95,9	92,9	93,4	86,8	92,7	92,25	95,88	86,78
21	90,8	87,0	103,0	94,7	87,0	91,3	92,38	103,50	86,98
22	90,2	81,9	75,7	86,1	88,2	78,4	83,43	90,25	75,66
23	85,4	91,8	93,8	79,2	93,2	94,1	89,60	94,10	79,23
24	101,0	102,0	102,0	112,0	108,0	107,0	105,20	111,90	101,30
25	80,1	81,8	79,5	79,8	77,3	75,8	79,06	81,84	75,77
26	102,0	105,0	108,0	111,0	101,0	97,6	104,00	110,60	97,60
27	93,0	100,0	95,3	98,5	93,6	95,3	96,01	100,30	92,98
28	86,5	99,2	99,1	96,2	82,9	93,9	92,95	99,19	82,88

b. Provetes de alumínio 62 x 44 cm²

Tabela 21 – Valores de espessura total dos esquemas de “Pintura 1” e “Pintura 2” do ensaio 1.1

Medição	Espessura total do esquema de “Pintura 1” / μm	Espessura total do esquema de “Pintura 2” / μm
1	136,0	55,8
2	142,0	69,2
3	138,0	64,7
4	127,0	72,2
5	164,0	59,6
6	132,0	71,9
7	144,0	54,4
8	129,0	65,5
9	126,0	72,0
10	139,0	54,2
Média	137,70	63,96
Máximo	164,40	72,25
Mínimo	126,40	54,21

Tabela 22 - Valores de espessura total dos esquemas de “Pintura 1” e “Pintura 2” do ensaio 1.2

Medição	Espessura total do esquema de “Pintura 1” / μm	Espessura total do esquema de “Pintura 2” / μm
1	139,0	84,6
2	148,0	94,8
3	150,0	91,0
4	169,0	93,3
5	157,0	80,6
6	166,0	87,8
7	172,0	91,9
8	164,0	87,9
9	154,0	92,4
10	148,0	89,6
Média	156,80	89,39
Máximo	171,60	94,77
Mínimo	138,90	80,60

Tabela 23 - Valores de espessura total dos esquemas de “Repintura 1” e “Repintura 2” do ensaio 1.3 e 2.3

Medição	Espessura total do esquema de “Repintura 1” / μm	Espessura total do esquema de “Repintura 2” / μm
1	311,0	115,0
2	353,0	129,0
3	344,0	77,4
4	341,0	87,1
5	346,0	125,0
6	292,0	126,0
7	367,0	130,0
8	277,0	113,0
9	329,0	106,0
10	325,0	120,0
Média	328,30	112,90
Máximo	366,80	130,30
Mínimo	276,80	77,37

C. Imagens e valores de ângulos de contacto da análise de molhabilidade dos revestimentos orgânicos

Tabela 24 – Imagens das gotas de água aplicadas no alumínio base, com tratamento de cromatação e com pré-primário.



Tabela 25 – Valores de ângulo de contacto (°) do alumínio base, com tratamento de cromatação e com pré-primário

Medição	Alumínio 2024-T3	Tratamento de Cromatação	Pré-primário
1	52,9	97,3	91,5
2	50,6	98,6	91,2
3	53,5	98,2	92,7
4	53,3	96,1	91,9
5	50,6	95,3	91,6

Tabela 26 – Imagens das gotas de água aplicadas nos revestimentos orgânicos primário e tinta de acabamento.

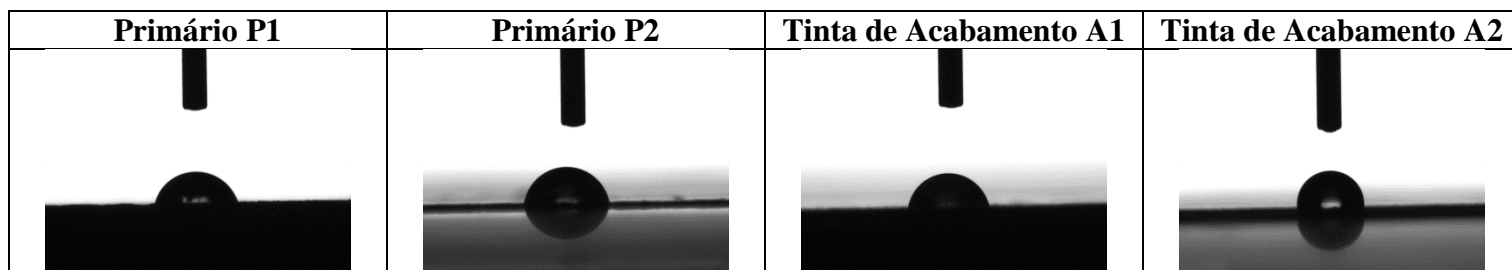


Tabela 27 - Tabela 12 – Valores de ângulo de contacto (°) dos revestimentos orgânicos primário e acabamento

Medição	Primário P1	Primário P2	Tinta de Acabamento A1	Tinta de Acabamento A2
1	79,3	87,0	80,2	95,8
2	78,7	87,1	79,1	96,2
3	80,7	88,8	80,3	95,3
4	76,4	88,3	80,8	95,2
5	79,4	87,4	80,6	94,9

D. Imagens e Ângulos de contacto da análise de molhabilidade dos produtos decapantes alternativos

Tabela 28 – Imagens das gotas de cada produto decapante aplicado no primário P1

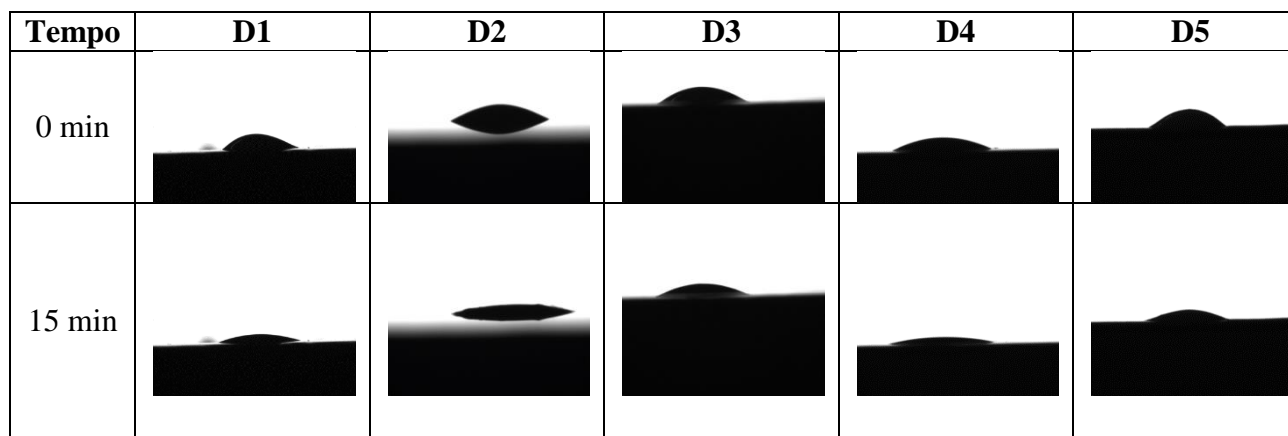


Tabela 29 – Valores de ângulo de contacto determinados no intervalo de 0 a 15 minutos para cada produto de decapante aplicado no primário P1

Revestimento Orgânico Primário P1 / °															
Tempo (min)	D1			D2			D3			D4			D5		
	Ensaio 1	Ensaio 2	Média	Ensaio 1	Ensaio 2	Média	Ensaio 1	Ensaio 2	Média	Ensaio 1	Ensaio 2	Média	Ensaio 1	Ensaio 2	Média
0	47,9	45,3	46,6	36,9	37,6	37,3	39,3	41,3	40,3	31,0	30,1	30,6	64,9	61,9	63,4
0,5	39,0	38,3	38,7	22,4	21,8	22,1	36,1	36,9	36,5	23,1	25,6	24,4	54,4	49,8	52,1
1	34,7	33,8	34,3	18,6	18,7	18,7	34,9	35,6	35,3	21,4	22,3	21,9	51,2	47,2	49,2
3	27,3	28,8	28,1	16,1	16,3	16,2	32,7	33,8	33,3	17,6	19,0	18,3	48,7	44,8	46,8
5	24,9	25,2	25,1	14,9	15,9	15,4	31,1	31,9	31,5	16,1	16,7	16,4	46,7	43,1	44,9
10	23,9	22,1	23,0	14,4	15,6	15,0	29,6	30,2	29,9	14,5	14,1	14,3	44,6	41,1	42,9
15	22,7	20,1	21,4	14,1	15,2	14,7	29,5	29,8	29,7	13,6	13,6	13,6	41,9	40,5	41,2

Tabela 30 – Imagens das gotas de cada produto decapante aplicado no primário P2

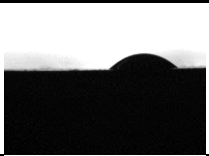
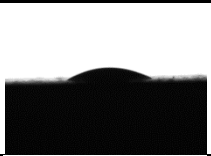
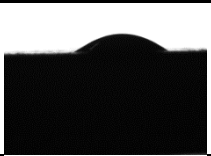
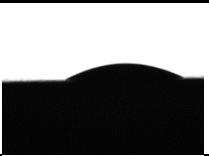
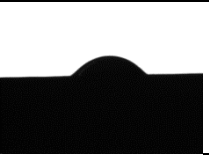




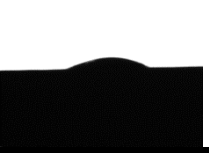
Tempo	D1	D2	D3	D4	D5
0 min					
15 min					

Tabela 31 - Valores de ângulo de contacto determinados no intervalo de 0 a 15 minutos para cada produto decapante aplicado no primário P2

Revestimento Orgânico Primário P2 / °															
Tempo (min)	D1			D2			D3			D4			D5		
	Ensaio 1	Ensaio 2	Média	Ensaio 1	Ensaio 2	Média	Ensaio 1	Ensaio 2	Média	Ensaio 1	Ensaio 2	Média	Ensaio 1	Ensaio 2	Média
0	48,5	47,6	48,1	33,2	31,5	32,4	39,3	42,7	41,0	34,9	38,4	36,7	55,8	56,9	56,4
0,5	35,1	37,8	36,5	21,9	24,1	23,0	36,9	37,7	37,3	23,4	25,6	24,5	46,6	45,4	46,0
1	33,2	33,8	33,5	20,1	21,0	20,6	34,9	35,8	35,4	21,9	21,9	21,9	42,9	43,0	43,0
3	24,3	24,9	24,6	18,8	18,9	18,9	33,8	33,4	33,6	16,3	17,9	17,1	39,8	40,2	40,0
5	21,1	21,1	21,1	19,3	19,9	19,6	32,4	32,8	32,6	12,9	13,3	13,1	38,0	39,1	38,6
10	18,5	17,8	18,2	18,0	16,9	17,5	30,8	30,7	30,8	10,6	10,1	10,4	34,0	32,5	33,3
15	17,4	17,4	17,4	19,4	20,7	20,1	31,0	30,6	30,8	11,1	10,6	10,9	31,0	27,6	29,3

Tabela 32 - Imagens das gotas de cada produto decapante aplicado na tinta de acabamento A1

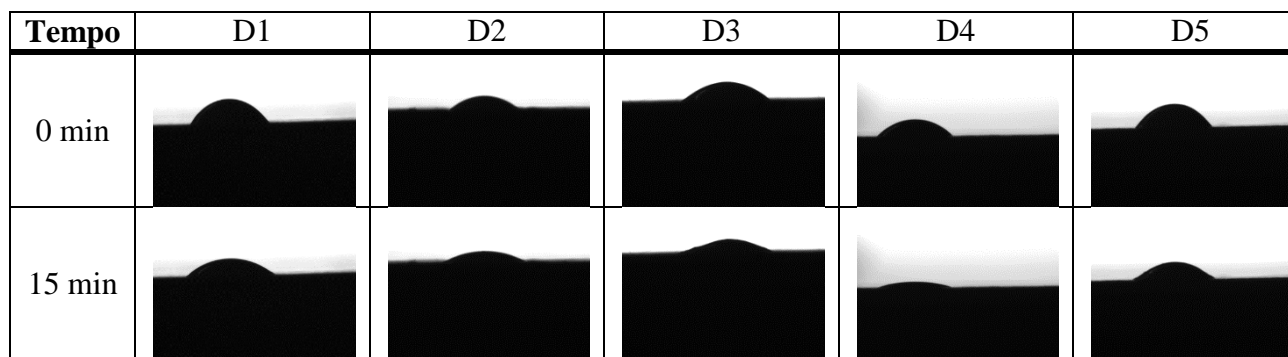


Tabela 33 - Valores de ângulo de contacto determinados no intervalo de 0 a 15 minutos para cada produto de decapante aplicado na tinta de acabamento A1

Revestimento Orgânico Tinta de Acabamento A1 / °															
Tempo (min)	D1			D2			D3			D4			D5		
	Ensaio 1	Ensaio 2	Média	Ensaio 1	Ensaio 2	Média	Ensaio 1	Ensaio 2	Média	Ensaio 1	Ensaio 2	Média	Ensaio 1	Ensaio 2	Média
0	66,6	64,7	65,7	43,4	41,7	42,6	43,3	44,8	44,1	47,9	46,3	47,1	67,7	64,0	65,9
0,5	55,6	55,8	55,7	33,7	31,5	32,6	36,6	41,7	39,2	42,5	39,3	40,9	57,6	60,2	58,9
1	53,0	50,0	51,5	30,0	30,8	30,4	35,3	39,9	37,6	40,3	36,6	38,5	55,4	56,6	56,0
3	48,5	47,5	48,0	31,1	28,2	29,7	33,7	38,2	36,0	34,1	32,8	33,5	53,2	54,3	53,8
5	47,7	45,6	46,7	29,6	28,3	29,0	32,4	36,3	34,4	28,3	30,6	29,5	51,5	53,4	52,5
10	45,2	43,4	44,3	29,2	26,8	28,0	30,5	32,9	31,7	20,5	20,2	20,4	46,5	50,0	48,3
15	44,2	41,9	43,1	27,2	26,9	27,1	29,0	30,6	29,8	17,0	16,4	16,7	45,4	49,7	47,6

Tabela 34 - Imagens das gotas de cada produto decapante aplicado na tinta de acabamento A2

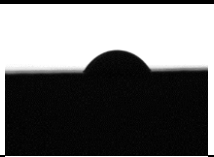



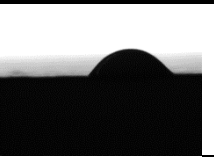
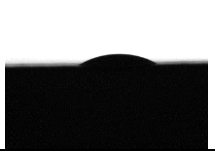



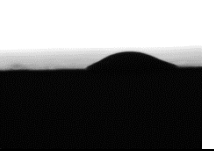
Tempo	D1	D2	D3	D4	D5
0 min					
15 min					

Tabela 35 - Valores de ângulo de contacto determinados no intervalo de 0 a 15 minutos para cada produto decapante aplicado na tinta de acabamento A2

Revestimento Orgânico Tinta de Acabamento A2 / °															
Tempo (min)	D1			D2			D3			D4			D5		
	Ensaio 1	Ensaio 2	Média	Ensaio 1	Ensaio 2	Média	Ensaio 1	Ensaio 2	Média	Ensaio 1	Ensaio 2	Média	Ensaio 1	Ensaio 2	Média
0	67,2	68,2	67,7	29,2	28,0	28,6	43,6	44,6	44,1	38,0	38,8	38,4	66,2	64,0	65,1
0,5	45,7	46,9	46,3	27,0	24,8	25,9	40,3	38,1	39,2	28,9	30,3	29,6	55,7	56,4	56,1
1	42,7	44,5	43,6	24,1	24,8	24,5	36,9	36,8	36,9	26,9	27,7	27,3	53,9	54,4	54,2
3	35,0	35,8	35,4	24,3	24,5	24,4	34,8	35,7	35,3	22,5	20,6	21,6	50,4	53,8	52,1
5	34,5	32,3	33,4	24,4	24,4	24,4	34,6	35,9	35,3	20,4	17,6	19,0	49,0	52,6	50,8
10	28,7	30,0	29,4	24,2	23,8	24,0	35,2	33,0	34,1	14,5	15,4	15,0	48,4	48,1	48,3
15	28,6	29,9	29,3	23,5	23,5	23,5	31,9	31,0	31,5	11,7	8,3	10,0	47,6	46,1	46,9

E. Tabelas de tempos de remoção para cada sistema de pintura
a. Condições controladas

Tabela 36 - Tempos de remoção (em minutos) do esquema de “Primário 1” em condições controladas

“Primário 1”	20°C			25°C			30°C		
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3
D0	6	6	5	8	9	9	4	5	4
D1	49	53	60	33	30	30	36	32	29
D2	30	28	30	19	17	17	13	12	13
D3	57	50	47	31	22	31	18	23	30
D4	44	48	44	34	30	24	29	25	32
D5	46	48	43	40	35	41	25	33	27

Tabela 37 - Tempos de remoção (em minutos) do esquema de “Primário 2”, em condições controladas

“Primário 2”	20°C			25°C			30°C		
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3
D0	24	27	36	33	20	22	11	8	11
D1	-	-	-	60	60	60	50	60	60
D2	-	-	-	60	-	-	37	35	33
D3	-	-	-	60	-	-	60	-	-
D4	-	-	-	60	60	60	36	33	37
D5	-	-	-	-	-	-	60	60	60

Tabela 38 - Tempos de remoção (em minutos) do esquema de “Pintura 1” em condições controladas

“Pintura 1”	20°C			25°C			30°C		
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3
D0	16	14	10	7	7	6	3	3	3
D1	84	82	85	75	84	77	65	86	59
D2	-	-	-	79	66	64	43	46	48
D3	-	-	-	120	106	115	112	103	105
D4	87	97	94	60	52	61	38	52	42
D5	-	-	-	111	114	105	96	94	90

Tabela 39 - Tempos de remoção (em minutos) do esquema de “Pintura 2” em condições controladas

“Pintura 2”	20°C			25°C			30°C		
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3
D0	5	8	5	4	4	4	3	4	4
D1	-	-	-	-	117	120	105	120	104
D2	-	-	-	-	-	-	91	79	75
D3	-	-	-	-	-	-	120	-	-
D4	-	-	-	110	108	-	-	-	120
D5	-	-	-	-	-	-	-	-	-

b. Condições ambientais

Tabela 40 – Tempos de remoção (em horas) do esquema de “Pintura 1”, dos três ensaios realizados em condições ambientais

Produto Decapante	Ensaio 1.1	Ensaio 1.2	Ensaio 1.3
D0	1:00	1:00	1:00
D1	4:30	3:00	>7:00
D2	2:00	2:30	6:00
D3	7:00	>7:00	>7:00
D4	4:30	3:00	>7:00
D5	7:00	>7:00	>7:00

Tabela 41 - Tempos de remoção (em horas) do esquema de “Pintura 2”, dos três ensaios realizados em condições ambientais

Produto Decapante	Ensaio 2.1	Ensaio 2.2	Ensaio 2.3 Repintura
D0	4:30	4:30	1:30
D1	1:30	2:30	7:00
D2	>7:00	>7:00	Após 24h, não removeu
D3	Após 24h, não removeu	Após 24h, não removeu	Após 24h, não removeu
D4	2:45	2:45	7:00
D5	Após 24h, não removeu	Após 24h, não removeu	Após 24h, não removeu

Tabela 42 – Número de aplicações realizadas para cada produto decapante nos ensaios em condições ambientais

Produto Decapante	Ensaio 1.1	Ensaio 1.2	Ensaio 1.3	Ensaio 2.1	Ensaio 2.2	Ensaio 2.3
D0	1	1	1	1	1	1
D1	1	1	2	1	1	2
D2	2	1	2	2	2	2
D3	2	2	2	1	2	2
D4	1	1	2	1	1	2
D5	2	2	2	1	2	2

Tabela 43- Número de replicados representativos

Produto Decapante	Ensaio 1.1	Ensaio 1.2	Ensaio 1.3	Ensaio 2.1	Ensaio 2.2	Ensaio 2.3
D0	7	7	9	9	8	9
D1	6	6	9	8	8	9
D2	7	7	9	9	9	9
D3	7	9	9	6	9	9
D4	9	7	9	9	8	9
D5	6	9	9	7	9	9

F. Folhas do Termohigrógrafo

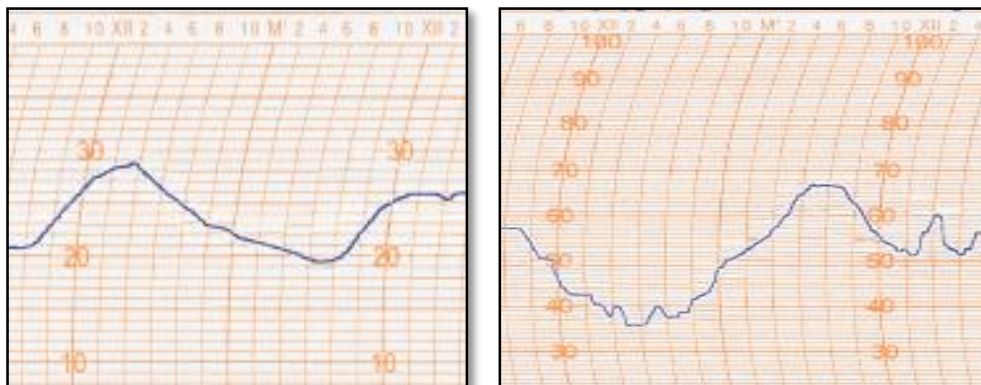


Figura 50 – Folha do Termohigrógrafo com o registo da Temperatura exterior (à esquerda) e Humidade Relativa (à direita) dos ensaios 1.1 e 2.1

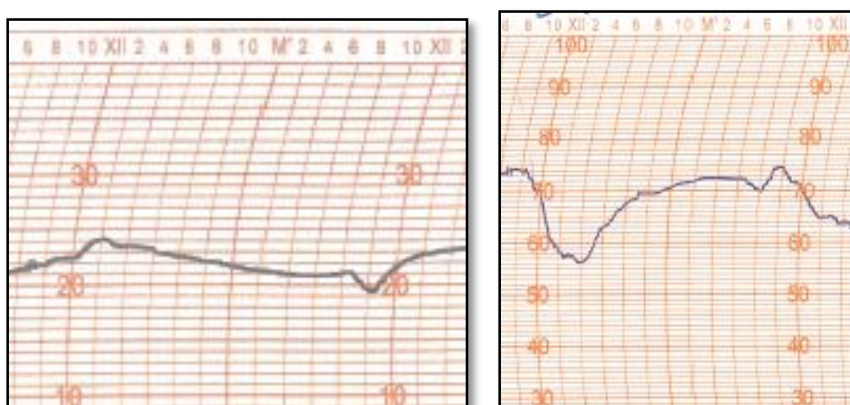


Figura 51 - Folha do Termohigrógrafo com o registo da Temperatura exterior (à esquerda) e Humidade Relativa (à direita) dos ensaios 1.2 e 2.2

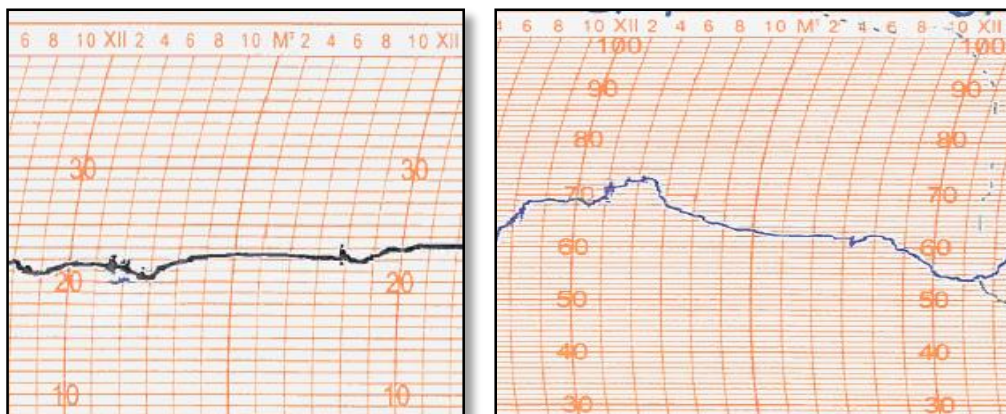
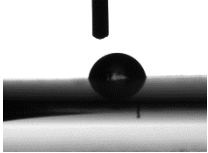
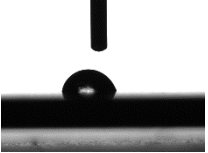
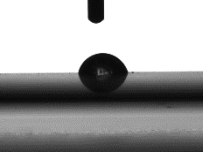
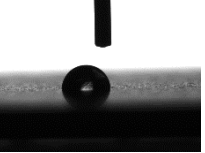
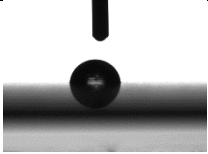
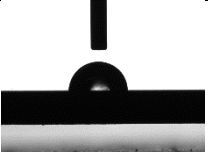
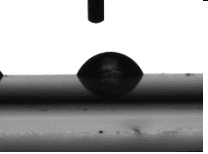
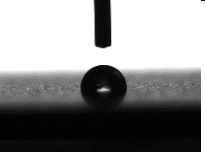
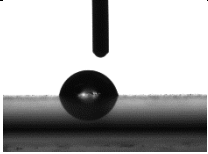
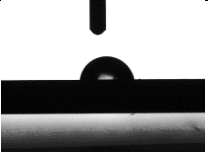
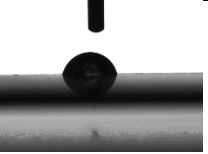
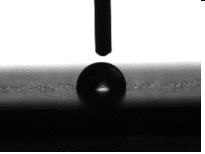
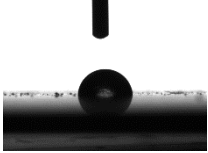
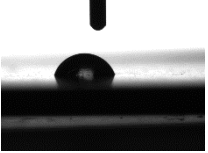
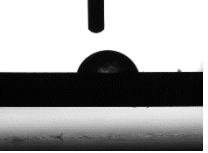
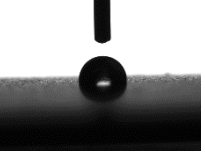
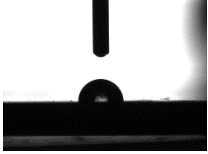
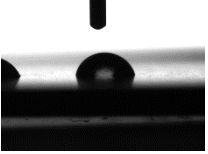
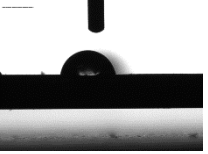
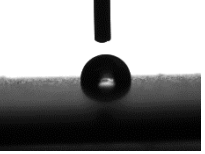
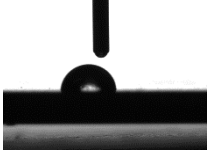
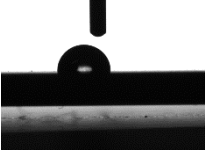
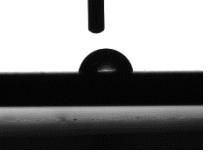
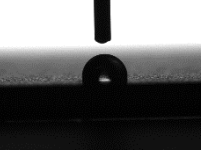
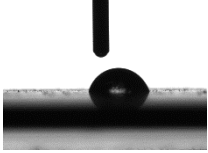
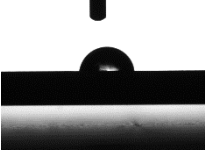
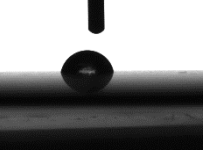
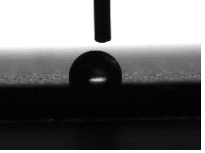


Figura 52- Folha do Termohigrógrafo com o registo da Temperatura exterior (à esquerda) e Humidade Relativa (à direita) dos ensaios 1.3 e 2.3

G. Tabelas e imagens da análise da molhabilidade dos provetes do teste de corrosão de imersão

Tabela 44 – Imagens do ângulo de contacto obtidos de diferentes pontos dos provetes de aço cadmiados 1, 2, 3 e 4 após 168 horas de imersão no produto decapante D2

Medição	Provete 1	Provete 2	Provete 3	Provete 4
1				
2				
3				
4				
5				
6				
7				

H. Tabelas de avaliação processual e financeira

Tabela 45 – Parâmetros de análise processual e financeira dos produtos decapantes

Parâmetros		Produtos Decapantes					
		D0	D1	D2	D3	D4	D5
Fórmula	Solvente Maioritário	Diclorometano	Álcool Benzílico	Álcool Benzílico Peróxido de Hidrogénio	Álcool Benzílico	Álcool Benzílico	Álcool Benzílico
	pH	10,9	10,4	5,2	8,7	10,4	8,9
Aplicabilidade	Alumínio	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	Titânio	(1)	✓	✓	✓	(1)	✓
	Aço revestido com cádmio	✓	✓	✓ (4)	✓	✓	✓
	Magnésio	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Eficiência	“Pintura 1”	1h	3h-4h30	2h-2h30	7h-24h	3h-4h30	7-24h
	“Pintura 2”	4h30	1h30-2h30	24h	Não Remove	2h45	Não Remove
	“Repintura 1”	1h	7h-24h	6h	>7h	>7h	7h
	“Repintura 2”	1h30	7h	Não remove	Não remove	7h	Não remove
Especificações	Aeronaves Militares	T.O.1-1-8 MIL-PRF-25134	T.O.1-1-8 TT-R-2918A Tipo I & II QPL-TT-R-2918A (2)	-	T.O.1-1-8 MIL-81294 D Tipo I & II Classe 2 A (3)	T.O.1-1-8 QPL - TT-R-2918A Tipo I MIL-R-81294D ASTM F519 TIPO 1A	T.O. 1 -1-8 MIL-R-81294D Tipo I & II (3)

Tabela 46 – Parâmetros de análise processual e financeira dos produtos decapantes (cont.)

Parâmetros		Produtos Decapantes					
		D0	D1	D2	D3	D4	D5
Impacto Ambiental e Segurança	Solventes halogenados	✓	-	-	-	-	-
	Metais pesados	✓	-	-	-	-	-
	Ácidos	-	✓	-	-	-	-
	Poluentes perigosos (HAPs)	✓	-	-	-	-	-
Análise financeira	Preço	9,87 € / L	8,7 € / L	5,05 € / L	5,05 € / L	8,7 € / kg	5,05 € / L
	Tempo de entrega	24 Semanas	10 Semanas	2 a 3 Semanas	2 a 3 Semanas	8 a 10 Semanas	2 a 3 Semanas
	Tipo de embalagem disponível	208 L	208 L	208 L	208 L	25 Kg	208 L

(1) A ficha técnica do produto não apresenta essa informação.

(2) Tipo I e II – Sistemas de pintura com primário epóxi e acabamento poliuretano ou com primário e acabamento de poliuretano.

(3) Tipo I e II – sistemas de acabamento epóxi e poliuretano e sistemas de acabamento poliuretano. Classe 2A – Não fenólico e sem cromatos.

(4) Na ficha técnica do produto indica que é seguro em todos os materiais da aeronave militar, mas de acordo com o teste de corrosão, o produto ataca aço cadmiado.

*Com base nos resultados e nas fichas técnicas e de dados de segurança dos produtos decapantes.

I. Preços dos reagentes, materiais e equipamentos utilizados

Tabela 47 – Quantidades, preços e custos das amostras de produtos decapantes

Produtos Decapantes	Quantidade fornecida	Preço	Quantidade utilizada	Custo
D0	208 L	9,87 € / L	0,5 L	4,94 €
D1, D2, D3, D4 e D5	-	0,00 € / L	0,5 L	0,00 €

Tabela 48 – Quantidades, preços e custos dos reagentes usados

Reagentes	Quantidade fornecida	Preço	Quantidade utilizada	Custo
Acetona	25 L	590,00 €	0,25 L	5,90 €
Álcool isopropílico	2,5 L	162,93 €	0,25 L	16,29 €
Kit Tinta Acabamento Base 1	1 L	76,14 €	1,00 L	76,14 €
Kit Tinta Acabamento Base 2	1 L	41,23 €	1,00 L	41,23 €
Kit Tinta Pré-primário	1 L	36,21 €	1,00 L	36,21 €
Kit Tinta Primário 1	1 L	43,94 €	1,00 L	43,94 €
Kit Tinta Primário 2	1 L	40,28 €	1,00 L	40,28 €
Metiletilcetona	204 L	2,01 €	0,70 L	1,41 €
Solução de Remover de corrosão	1 kg	5,35 €	2,00 L	10,70 €
Solução de Tratamento de Cromatação	1 kg	15,58 €	2,00 L	31,16 €

Tabela 49 – Quantidades, preços e custos dos materiais

Material	Quantidade fornecida	Preço	Quantidade utilizada	Custo
Anilhas de alumínio	unidade	0,00075 €	12 unidades	0,01 €
Alumina 5, 1 e 0,3 µm	175 mL	47,00 €	10 mL	8,06 €
Azulejo branco 15 x 15 cm	unidade	7,43 €	3 unidades	22,29 €
Chapa de aço	1 m ²	185,52 €	0,01 m ²	1,86 €
Chapa de alumínio	1 m ²	39,31 €	2,20 m ²	86,36 €
Copo de plástico com tampa	unidade	0,05 €	12 unidades	0,60 €
Esfregão castanho	unidade	0,58 €	10 unidades	5,79 €
Esfregão verde	unidade	0,56 €	10 unidades	5,59 €
Espátula de madeira	unidade	0,03 €	36 unidades	1,08 €
Espátula de plástico	unidade	1,01 €	8 unidades	8,08 €
Fita adesiva de alumínio	unidade	14,10 €	10 unidades	141,00 €
Folha de Diagrama	unidade	0,45 €	3 unidades	1,35 €
Lixas SiC 180, 500 e 1200	25 unidades	13,00 €	3 unidades	4,68 €
Mangueiras de silicone	1 m	2,00 €	4 m	2,00 €
Massa epóxi moldável	48 g	5,66 €	10 g	1,18 €
Placa de PVC	1 m ²	8,77 €	4 m ²	35,05 €
Pano absorvente azul	1 rolo	57,37 €	½ rolo	28,68 €
Pano de limpeza (<i>tack rag</i>)	unidade	0,59 €	10 unidades	5,90 €
Papel indicador de pH - Teste 1	5 m	8,90 €	0,2 m	0,36 €
Papel indicador de pH - Teste 2	100 unidades	13,90 €	6 unidades	0,83 €
Sílica gel	1 kg	113,00 €	1 kg	113,00 €

Tabela 50 - Preços dos equipamentos usados

Equipamentos	Preço
Banho termostático/criostático	5 000,00 €
Bomba de ar	25,00 €
Câmara de ensaios - protótipo	50,00 €
Estufa de Secagem	2 200,00 €
Goniómetro + seringa	20 000,00 €
Medidor de espessuras	2 175,00 €
Medidor de pH	512,00 €
Micropipeta 0.5 - 10µL	200,00 €
Termohigrógrafo	200,00 €
Termómetro / Higrómetro Digital com sonda	23,99 €

Tabela 51 – Custo das análises

Análise	Preço / sessão	Custo
Microscópio eletrônico de varrimento (SEM)	65,00 €	65,00 €

Tabela 52 – Preço e custo dos EPI usados

EPI	Preço	Custo
Botas de biqueira de alumínio	36,00 €	36,00 €
Fato-de-macaco de proteção	2,82 €	2,82 €
Filtros de Gases e Vapores	4,05 €	4,05 €
Luvras de material neopreno e látex natural	1,83 €	7,32 €
Luvras de nitrilo	0,06 €	6,46 €
Meia Máscara Reutilizável	10,70 €	10,70 €
Óculos de proteção	6,36 €	6,36 €
Pré-Filtros de partículas + Fixador	1,87 €	3,74 €